ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

475-78

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

VIERZEHNTER BAND

MIT 88 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1894.

Inhalt des vierzehnten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 22. Mai 1894.

Seite

J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. IX. 1

E. Cohen, Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege und die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung. (Mit 7 Textfiguren.) 53

E. Nickel, Über graphochemisches Rechnen. Teil VIII: Zur Graphochemie der stickstoffhaltigen Verbindungen der Formel $C_n H_m N_p$. (Mit 1 Textfigur.) 93

Th. Paul, Untersuchungen über fraktionierte Fällung. (Mit 2 Textfiguren.) . 105

Ch. M. van Deventer u. *E. Cohen*, Über Salzbildung in alkoholischer Lösung 124

E. Buckingham, Über einige Fluoreszenzerscheinungen 129

J. E. Trevor u. *F. L. Kortright*, Reaktionsgeschwindigkeit und Siedepunkt . 149

L. Natanson, Thermodynamische Deutung des Maxwellschen Gesetzes . . . 151

W. Nernst, Zur Dissociation des Wassers 155

O. Lehmann, Über Sedimentation und Farbstoffabsorption 157

N. Strindberg, Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 161

G. Tammann, Korrespondierende Lösungen 163

O. Wiedeburg, Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse. (Mit 1 Textfigur.) 174

Referate:

Barell, F. R., L. Thomas u. S. Young, Über die Trennung dreier Flüssigkeiten durch unterbrochene Destillation 185

Battelli, A., Über den Zustand der Materie beim kritischen Punkt 190

Derselbe, Über die Isobaren von Dämpfen 191

Derselbe, Magnetische Karte der Schweiz 191

Derselbe, Der Einfluss des Magnetismus und mechanischer Wirkungen auf thermoelektrische Phänomene 191

Dewar, Flüssige atmosphärische Luft 186

Duhem, P., Lösungen und Gemische. 2. Abhandlung: Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen 182

Förster, F., Zur weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases 186

Frankland, P. u. J. Mac-Gregor, Die normalen Butyl-, Heptyl- und Oktylester der aktiven Glycerinsäure 181

Dieselben, Die Ester der Diacetylglycerinsäure in Beziehung zu dem Zusammenhang zwischen optischer Drehung und chemischer Konstitution 182

Goekel, A., Über Thermoketten aus Elektrolyten und unpolarisierbaren Elektroden 187

Guglielmo, G., Über die Dampfspannung von Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff 192

Guye, Ph. A., Über die molekulare Polymerisation der Flüssigkeiten 181

Juhlin, J., Bestimmung des Wasserdampfdrucks über Eis zwischen 0° und − 50° und über Wasser zwischen + 20° und −13° 187

Kahlbaum, G. W. A., Schliffe und Hähne 183

Kohlrausch, F., Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser 184

Kuenen, J. P., Die abnormen Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes 182

Laar, C., Über die Formen der Struktur-Isomerie 182

Lang, V. v., Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie 184

Seite

Lea, Carey, Über endothermische Zersetzungen durch Druck, zweiter Teil. Energieumwandlungen durch scheerenden Zwang 185
Miolati, A., Zur Kenntnis des Parafuchsins 187
Perkin, W. H., Die magnetische Drehung des Chlorwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die von Chlornatrium, Chlorlithium und Chlor 183
Scott, A., Über die Zusammensetzung des Wassers nach dem Volum 181
Shields, J., Über die relative Stärke oder „Avidität" schwacher Säuren 186
Trevor, J. E., Die Grundlagen der chemischen Theorie 184
Wijs, J. J. A., Die elektrolytische Dissociation des Wassers 189
Winkelmann, A. u. O. Schott, Einige Beobachtungen mit einem neuen Geräteglas . . . 183
Winkler, Cl., Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt 186
Young, S., Bemerkung über die Verallgemeinerungen von van der Waals bezüglich „korrespondierender Temperaturen, Drucke und Volume" 184

Heft 2.

Ausgegeben am 15. Juni 1894.

B. Neumann, Über das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle. (Mit 7 Textfiguren.) 193
M. Wildermann, Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe. (Mit 5 Textfiguren.) 231
Derselbe, Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe. (Mit 4 Textfiguren.) 247
A. Schlamp, Zur Dissociationstheorie der Lösungen. (Mit 1 Textfigur.) . . 272
Ch. B. Thwing, Eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums. (Mit 8 Textfiguren.) 286
O. Lehmann, Über elektrische Konvektion, Sedimentation und Diffusion. (Mit 10 Textfiguren.) 301
F. Kohlrausch u. *Ad. Heydweiller,* Über reines Wasser. (Mit 1 Textfigur.) . 317
J. Schuncke, Über die Löslichkeit des Äthyloxydes in Wasser und wässriger Salzsäure. (Mit 3 Textfiguren.) 331
H. C. Jones, Über die Lösungstension von Metallen. (Mit 2 Textfiguren.) . 346
T. E. Thorpe, Über die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur 361

Referate:

Arrhenius, S., Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck 383
Baly, E. C. C. u. J. C. Corley, Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen 383
Battelli, Angelo, Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. Teil V: Untersuchung des Alkoholdampfes bezüglich des Gesetzes von Boyle und Gay-Lussac 374
Bemmelen, J. M. van, Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds . . . 378
Boltzmann, L., Über ein Medium, dessen mechanische Eigenschaften auf die von Maxwell für den Elektromagnetismus aufgestellten Gleichungen führen 376
Campetti, Adolfo, Über die Potentialdifferenz zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen eines und desselben Salzes 374
Classen, A., Quantitative Analyse durch Elektrolyse 380
Ebert, H., Zur Theorie der magnetischen und elektrischen Erscheinungen 379
Erdmann, H., Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung in der Pharmazie 381
Gore, G., Temperaturänderungen, die durch die Berührung von Flüssigkeiten mit pulverförmiger Kieselsäure u. s. w. verursacht werden 382
Hjelt, E., Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Phtalids und Mekonins 380

Seite

Kahlenberg, L. u. H. W. Hillyer, Löslichkeit metallischer Oxyde in normalen Kaliumsalzen der Weinsäure und anderer organischer Säuren 376
Kohlrausch, F., Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmungen in Elektroden. (Mit 3 Figuren) 382
Küster, F. W., Über Löslichkeitsverminderung 381
Mahlke, A., Über einen Thermometervergleichungsapparat für Temperaturen zwischen 250 und 600°, und über die Verwendung von Fadenthermometern bei demselben 378
Mangold, C., Die Dampfdrucke der Benzolkohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n-6} und von Gemischen aus Benzol und Toluol 377
Miller, W. v. u. J. Hofer, Über Elektrolyse einiger substituierter organischer Säuren . . . 383
Morokhowetz, L., Apparate und Instrumente für den Gebrauch des Physiologen 379
Mylius, F. u. O. Fromm, Über die Bildung schwimmender Metallblättchen durch Elektrolyse 375
Nickel, E., Über die Farbreaktionen der Kohlenstoffverbindungen 378
Pringsheim, E., Bemerkung zu Herrn Paschens Abhandlung „Über die Emission erhitzter Gase“ 382
Ramsay, W. u. S. Young, Über das thermische Verhalten der Flüssigkeiten 379
Sule, O., Eine Erörterung 375
Than, C. von, Über chemische Affinität 380

Bücherschau:

Glücksmann, C., Kritische Studien im Bereiche der Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie. 2. Teil 383
Kahlbaum, G. W. A., Theophrastus Paracelsus 384

Heft 3.

Ausgegeben am 24. Juli 1894.

H. Luggin, Über eine lichtempfindliche Elektrode. (Mit 1 Textfigur.) . . 385
H. Goldschmidt u. *St. Freund*, Über den Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 394
Th. Ewan, Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration 409
W. Löb, Über Molekulargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen mittels der roten Blutkörperchen 424
G. Tammann, Über den Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften von Lösungen 433
G. Bakker, Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase. II. 446
Derselbe, Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase 456
E. Ruppin, Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen 467
W. Ramsay, Über den kritischen Zustand. (Mit 2 Textfiguren.) 486
M. von Recklinghausen, Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen. (Mit 9 Textfiguren.) 491
A. Werner u. *A. Miolati*, Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen. II. Abhandlung. (Mit 3 Textfiguren.) 506
F. Rinne, Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen. Erwiderung auf eine Besprechung des Herrn Retgers 522
E. Cohen u. *G. Bredig*, Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung. (Mit 2 Textfiguren.) 535
J. H. van't Hoff, Historische Notiz 548

Seite

Referate:

Aignan, A., Über das spezifische Drehungsvermögen der aktiven Stoffe in Lösung 564
Aston, E. u. W. Ramsay, Die Molekularformel einiger Flüssigkeiten, nach ihrer molekularen Oberflächenenergie bestimmt 572
Bartoli, Über die Konstitution der Elektrolyte und über die Veränderlichkeit ihrer spezifischen Wärme mit der wechselnden Temperatur 558
Brauns, R., Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe 565
Campetti, Ad., Über thermische Erscheinungen bei der Elektrolyse 562
Carrara, G., Über die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen 562
Daniell, J., Eine Untersuchung der Polarisation an einer dünnen metallenen Scheidewand in einem Voltameter 551
Duhem, P., Allgemeine Theoreme über den Zustand der Stoffe in Lösung 552
Ebert, H., Strahlungsempfindlichkeit von Gelatine-Trockenplatten in absolutem Mass . . . 572
Eder, J. M. u. E. Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum 557
Dieselben, Über das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bor 557
Guillaume, Ch. Ed., Normalthermometer 558
Derselbe, Bemerkung über die Schwingungsenergie 558
Guye, Ph. A., Über die molekulare Polymerisation der Flüssigkeiten 570
Heycock, C. T. u. F. H. Neville, Gefrierpunkte von Lösungen, in denen Thallium das Lösungsmittel ist 553
Dieselben, Der Erstarrungspunkt dreifacher Legierungen 553
Hüfner, G., Neue Versuche zur Bestimmung der Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs . . . 565
Kanonnikoff, J., Über die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und dem Drehungsvermögen chemischer Verbindungen, und über eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Drehung optisch aktiver Stoffe 550
Keiser, E. H. u. M. B. Breed, Das Atomgewicht des Palladiums 556
Kohlrausch, F., Bemerkungen zu der Abhandlung von Herrn Loomis 549
Kowalski, J. von, Das Gesetz der thermodynamischen Einheit 569
Lea, Carey, Umwandlung mechanischer Energie in chemische. 3. Teil: Wirkung scherenden Zwanges 570
Lescoeur, H., Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Stoffe . 570
Linebarger, C. E., Eine Löslichkeitsisotherme für Chlornatrium und Quecksilberchlorid in Essigäther 567
Loomis, E. H., Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen 549
Lorenz, H., Beiträge zur Beurteilung von Kühlmaschinen 556
Mijers, J., Über den Grad der Affinität einiger unlöslicher Basen 563
Monti, V., Über die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitungsvermögen und der inneren Reibung von Elektrolyten 563
Muthmann, W., Beiträge zur Volumtheorie der krystallisierten Körper 555
Mylius, F. u. O. Fromm, Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen . . 566
Nourrisson, C., Über die kleinste elektromotorische Kraft, die zur Elektrolyse der Alkalisalze erforderlich ist 553
Otto, R., Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen. Beitrag zum Kapitel der Abhängigkeit der chemischen Reaktionen von der Natur des Lösungsmittels . . . 572
Philipps, F. C., Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften der Gase 568
Richards, Th. W., Eine Revision des Atomgewichts des Baryums. II. Die Analyse des Baryumchlorids 565
Richarz, F., Über die elektrischen Kräfte der Atome 551
Riecke, E., Zur Lehre von der Quellung 564
Smithells, A., Das Leuchten der Flammen 552
Steiner, P., Über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und wässerigen Lösungen . . 566
Stohmann, F., Kalorimetrische Untersuchungen. 30. Abhandlung: Über den Wärmewert der aliphatischen Säuren von Stohmann, Kleber, Langbein u. Offenhauer . . . 554
Streintz, F., Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen 564

Seite

Veley, V. H., Die Trägheit des Ätzkalks 553
Walker, J., Der Siedepunkt homologer Verbindungen. 1. Teil, einfache und gemischte Äther 571
Wiedeburg, O., Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse 556
Winkelmann, A. u. O. Schott, Über thermische Widerstandskoëffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 567
Dieselben, Über die Elasticität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 564

Bücherschau:

Korn, A., Eine Theorie der Gravitation und der elektrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik. II. Elektrodynamik 574
Leauté, Encyclopédie des Aide-Mémoire 576
Liesegang, R. E., Photochemische Studien. 1. Heft 573
Richter, M. M., Die Lehre von der Wellenberuhigung 576
Wiedemann, G., Die Lehre von der Elektrizität. II. Band 575
Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, herausgegeben von A. Wilke u. W. Borchers 573
Zeitschrift, Elektrochemische. Herausgegeben von N. v. Klobukoff 574

Heft 4.

Ausgegeben am 7. August 1894.

Frederick J. Smale, Studien über Gasketten. (Mit 5 Textfiguren.) 577
W. Nernst, Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. (Mit 9 Textfiguren.) 622
G. Bakker, Bemerkung über die Funktion a in der Zustandsgleichung von van der Waals 664
G. Bakker, Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule 671
Ignaz Fanjung, Über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten. (Mit 1 Textfigur.) 673
C. Schall, Über die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starken, organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole. (Mit 1 Textfigur.) 701

Referate:

Baillé, Elektrisches Meldethermometer für Luftbäder 711
Bary, P., Über die Zusammensetzung der wässerigen Salzlösungen nach ihren Brechungskoëffizienten 710
Colson, A. u. G. Darzens, Thermische Konstanten einiger mehratomiger Basen 711
Fayollat, J., Über die alkalischen Methyl- und Äthyltartrate 709
Leduc, A., Über das Gewicht von einem Liter normaler Luft und die Dichtigkeit der Gase . 709
Lemoine, G., Experimentaluntersuchung über den Energieverbrauch, welcher der chemischen Wirkung des Lichtes entsprechen kann 712
Lippmann, G., Über die Theorie der Photographie der einfachen und zusammengesetzten Farben mittels der Methode der Interferenzen 710
Mathias, E., Bemerkungen über die kritischen Drucke in den homologen Reihen der anorganischen Chemie 709
Meslans, M., Über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei der Fluorwasserstoffsäure . . 709
Mouret, G., Über die Grundgesetze der Wärme 712
Pélabon, H., Über die Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff in einem ungleichförmig erhitzten Raume 711
Villard, Über die Zusammensetzung und die Bildungswärme des Hydrats des Stickstoffoxyduls 712

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. IX.

Von

J. W. Retgers.

XXIII. Über den Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit.

§ 1.

Als für die krystallographische Chemie sehr wichtig mag die schon längere Zeit bekannte Thatsache [1]) bezeichnet werden, dass sowohl die Elemente als auch die einfachsten chemischen Verbindungen vorzugsweise entweder regulär oder hexagonal krystallisieren, also den beiden einfachsten Krystallsystemen oder den beiden höchsten Graden von Symmetrie angehören [2]).

Bei den Elementen ist die Thatsache sehr ins Auge fallend. Ich gebe hier nochmals die bis jetzt bekannten Beispiele. Die Liste ist wegen einiger, erst in jüngster Zeit hinzugekommener Bestimmungen (*Ti, Ge, Cr,* etc.) etwas vollständiger als die früher [3]) von mir gegebene.

Regulär sind: *C* (Diamant), *Si, Ti, Ge, Th, P* (gelb), *V, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Ga, Cr, Fe* [4]), *Ni, Pt, Jr, Os, Pd.*

Hexagonal sind: *C* (Graphit), *P* (metallisch), *Se* (metallisch) [5]), *Te, As, Sb, Bi, Zn* [6]), *Mg, Be, Cd, Pd, Os* und *Jr.*

---

[1]) Der Forscher, welcher zuerst diese Gesetzmässigkeit bestimmt und klar ausgesprochen hat, ist, wenn ich nicht irre, P. Groth, welcher im Jahre 1888 in seiner „Molekularbeschaffenheit der Krystalle“ die Thatsache in einer Anmerkung auf Seite 15 erwähnt und 1889 nochmals in der letzten Auflage seiner Tabellarischen Übersicht der Mineralien, S. 13, aufnimmt.

[2]) Ausdrücklich ist zu bemerken, dass das quadratische System, obwohl krystallographisch ebenfalls sehr einfach, nicht hierzu gehört. Die Erscheinung ist also ausschliesslich auf das reguläre und hexagonale System beschränkt.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 400.

[4]) Merkwürdig ist, dass obwohl Chrom und Eisen beide regulär sind, das chromhaltige Eisen nach Mallard hexagonal ist.

[5]) Nach Friedel kommt auch der Schwefel in einer hexagonalen Modifikation vor.

[6]) Ob ausser dem gewöhnlichen hexagonalen Zink noch eine reguläre Modifikation dieses Metalls vorkommt, ist bis jetzt noch sehr fraglich. Die von Rinne

In anderen Systemen kommen nur *B* und *Sn* (quadratisch), *J* (rhombisch), *S* und *Se* (rhombisch und monoklin) vor. *Zr* scheint monoklin zu sein. Auch von dem *As* scheint eine monokline Modifikation (der Arsenolamprit) zu bestehen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 419, 1893). Unsicher, ob quadratisch oder regulär, sind noch *K* und *Na*.

Dass derselbe Zusammenhang zwischen chemischer und krystallographischer Einfachheit auch bei chemischen Verbindungen herrscht, mag aus folgender Zusammenstellung sich ergeben.

Oxyde. CaO (regulär), SrO (regulär), BaO (regulär), PbO (rhombisch und vielleicht regulär)[1]), MgO (regulär)[2]), FeO (regulär), MnO (regulär), NiO (regulär), ZnO (hexagonal und regulär)[3]), BeO (hexagonal), CdO (regulär), CuO (monoklin und vielleicht regulär)[4]), SnO (regulär), Ag_2O (regulär), Cu_2O (regulär), H_2O (hexagonal)[5]), SiO_2 (hexagonal), ZrO_2 (quadratisch und hexagonal), UO_2 (regulär)[6]), CeO_2 (regulär)[7]), ThO_2 (regulär)[8]).

Sulfide. ZnS (hexagonal und regulär), CdS (hexagonal und regulär), FeS (hexagonal und regulär), MnS (regulär und hexagonal),

(N. Jahrb. f. Mineral. 1894, **1**, 14) angeführten regulären Krystalle von Messing sind nach meiner Ansicht nicht entscheidend, indem noch nicht feststeht, ob diese Legierung ein isomorphes Gemisch von (regulärem) *Cu* und *Zn*, oder (was vielleicht wegen der vollkommen von diesen beiden Metallen abweichenden gelben Farbe des Messings wahrscheinlicher) eine chemische Verbindung ist. Ebensowenig ist die reguläre Zinknatriumlegierung entscheidend für eine reguläre, das quadratische Zinkcalcium für eine quadratische, und das rhombische Zinkantimon für eine rhombische Modifikation des Zinks (Rinne, l. c. 14, 15).

[1]) Das gewöhnliche gelbe Bleioxyd (Bleiglätte) krystallisiert rhombisch, doch finden sich ältere Angaben, wonach auch eine reguläre Form des Bleioxyds existieren soll (Groth, Tabell. Übersicht, 3. Aufl., S. 41).

[2]) Nach Rinne (Zeitschr. d. d. geolog. Gesellsch. **43**, 231. 1891; N. Jahrb. f. Mineral. 1894, **1**, 9) soll auch eine optisch-einaxige, wahrscheinlich hexagonale Modifikation des *MgO* vorkommen.

[3]) Das gewöhnliche *ZnO* ist hexagonal. Im Periklas kommt es, mit *MgO* isomorph gemischt, regulär vor (Rinne, l. c. 14).

[4]) Das gewöhnliche *CuO* bildet monokline (oder trikline) Säulen. Von Becquerel ist jedoch eine reguläre Modifikation beschrieben.

[5]) Die von A. E. Nordenskiöld (Pogg. Ann. **114**, 612. 1861) angegebene Dimorphie des Eises (es soll auch quadratisch auftreten) beruht wohl auf Täuschung [wie z. B. auch in der jüngst erschienenen Arbeit über den Schnee (Hellmann, Schneekrystalle, 1893) angenommen wird]. Prendel dagegen vermutet eine reguläre Modifikation des Eises (N. Jahrb. f. Min. 1893, **1**, 24).

[6]) Rammelsberg, Kryst. Chemie 205.

[7]) Rammelsberg, l. c. 161.

[8]) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **155**, 375; Hillebrand, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 249. 1893.

NiS (hexagonal und regulär)[1]), *HgS* (hexagonal und regulär), *CuS* (hexagonal), Cu_2S (regulär und rhombisch), Ag_2S (regulär), Tl_2S (regulär), *PbS* (regulär), FeS_2 (regulär und rhombisch), MnS_2 (regulär), RuS_2 (regulär), MoS_2 (hexagonal).

Selenide und Telluride. *PbSe* (regulär), *PbTe* (regulär), *HgSe* (regulär), *HgTe* (regulär), Ag_2Se (regulär), Ag_2Te (regulär), *ZnSe* (regulär), *ZnTe* (regulär), *CdSe* (hexagonal vermutlich), *CdTe* (regulär).

Arsenide und Antimonide. *NiAs* (hexagonal), *NiSb* (hexagonal), $NiAs_2$ (regulär und rhombisch), $CoAs_2$ (regulär und rhombisch), $PtAs_2$ (regulär)[2]), $PtSb_2$ (hexagonal)[3]).

Sulfoarsenide und Sulfoantimonide. *CoSAs* (regulär und rhombisch), *NiSAs* (regulär und rhombisch), *NiSbS* (regulär).

Halogenide. *KCl, RbCl, CsCl, NaCl, LiCl, AgCl, CuCl*; *KBr, RbBr, CsBr, NaBr, AgBr*; *KJ, RbJ, CsJ, NaJ, CuJ*; *KFl, NaFl, TlFl* sind bekanntlich alle regulär[4]); *AgJ* (hexagonal und regulär); $CaCl_2$ (regulär), $CaFl_2$ (regulär), $SrFl_2$ (regulär), $BaFl_2$ (regulär), ZnJ_2 (regulär), CdJ_2 (hexagonal), $FeCl_2$ (hexagonal), PbJ_2 (hexagonal)[5]).

Die Ausnahmen von der Regel sind verhältnismässig selten. Als solche sind nur folgende anzuführen[6]):

---

[1]) *CdS, FeS* und *NiS*, welche gewöhnlich hexagonal krystallisieren, kommen in isomorpher Mischung mit Zinkblende und Eisennickelkies regulär vor.

[2]) Auch das mit $PtAs_2$ isomorphe Phosphorplatin PtP_2 krystallisiert in regulären Würfeln (Gmelin-Kraut **3**, 1073. 1875). Wahrscheinlich werden wohl mehrere Mono- und Biphosphide der Metalle regulär oder hexagonal krystallisieren. Auch das Borplatin *PtBo* krystallisiert in Würfeln (Gmelin-Kraut **3**, 1073. 1875). Die chemische Formel desselben ist jedoch noch nicht ganz sicher.

[3]) Nach S. von Walterhausen in hexagonalen Tafeln. Gmelin-Kraut, **3**, 1193. 1875.

[4]) Auch das dreiatomige Cyankalium (*KCN*) krystallisiert regulär.

[5]) Obenstehende Haloïdsalze sind nur die bis jetzt krystallographisch untersuchten. Ihre Zahl liesse sich durch Untersuchungen der noch fehlenden regulären Glieder, z. B. *RbFl, CsFl* etc. erheblich vermehren. Nach Poulenc (Bull. Soc. Chim. **11**, 15. 1894), bildet *LiFl* sowohl reguläre Oktaëder als (hexagonale?) Blättchen. Nach Setterberg sollen auch die *K*-, *Rb*- und *Cs*-Halogenide sowohl regulär als hexagonal auftreten (Zeitschr. f. Kryst. **22**, 537. 1894). Auch hexagonale einfache Chloride giebt es wahrscheinlich noch mehrere. $FeCl_2$ krystallisiert nach de Senarmont in weichen hexagonalen Täfelchen. Weil $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$ in ganz ähnlichen, leicht sublimierbaren, weichen talkähnlichen Blättchen auftreten, ist für die ganze Reihe dieser wasserfreien Bichloride das hexagonale System nicht unwahrscheinlich.

[6]) Es sind hier selbstverständlich nur solche Körper angeführt, bei denen keine reguläre oder hexagonale Modifikation vorkommt.

Oxyde. PbO (rhombisch)[1]), HgO (monoklin), SeO_2 (monoklin), TeO_2 (quadratisch und rhombisch)[2]), SnO_2 (quadratisch), PbO_2 (quadratisch)[3]), MnO_2 (quadratisch), ZrO_2 (quadratisch), TiO_2 (quadratisch und rhombisch), MoO_2 (quadratisch)[4]), ThO_2 (quadratisch)[5]), RuO_2 (quadratisch)[6]).

Sulfide, Arsenide, Sulfoarsenide. $FeSAs$ (rhombisch), $FeAs_2$ (rhombisch)[7]), AsS (monoklin).

Halogenide. $AgFl$ (quadratisch), $HgCl$ (quadratisch), HgJ (quadratisch), $MgFl_2$ (quadratisch), $ZnBr_2$ (rhombisch), $SnCl_2$ (quadratisch), $SnFl_2$ (monoklin), $PbCl_2$ (rhombisch), $PbBr_2$ (rhombisch), $HgCl_2$ (rhombisch), $HgBr_2$ (rhombisch), HgJ_2 (quadratisch und rhombisch)[8]), PJ_2 (triklin)[9]).

Sobald jedoch die chemischen Formeln komplizierter werden, treten sofort die niedrigeren Grade von Symmetrie, also die Krystallsysteme mit drei ungleichen Krystallaxen (rhombisch, monoklin, triklin) viel häufiger auf und das reguläre und hexagonale System weichen mehr zurück. Schon ein flüchtiger Blick in eine Zusammenstellung von Mineralien[10]) oder von künstlichen chemischen Verbindungen[11]) giebt dies sofort klar

---

[1]) Das PbO ist hier nur angeführt, weil die reguläre Modifikation sehr fraglich ist.

[2]) Früher immer als regulär betrachtet.

[3]) Früher für hexagonal gehalten (Groth, Tabell. Übers. 41), nach Ayres jedoch quadratisch und isomorph mit Zinnstein, Rutil etc. (Rinne, l. c. 19).

[4]) Arzruni, Phys. Chem. d. Kryst. 106. [5]) Arzruni l. c. 106.

[6]) Das auffallend reichliche Auftreten des quadratischen Systems bei den Bioxyden der tetravalenten Elemente würde anfänglich einen zweifeln lassen, ob auch diese Erscheinung nicht eine Folge der chemischen Einfachheit dieser (dreiatomischen) Verbindungen wäre, und ob schliesslich deshalb das quadratische System nicht auch zu dem regulären und hexagonalen, als verursacht durch die „Einfachheit", hinzuzufügen wäre. Es genügt jedoch ein Blick auf das fast vollständige Fehlen des quadratischen Systems bei den ein- und zweiatomigen Körpern, um sofort einzusehen, dass diese Vermutung unrichtig ist und dass die Zugehörigkeit zum quadratischen System der Bioxyde entweder Zufall ist oder eine ganz andere Ursache hat.

[7]) Auch diese beiden Verbindungen gehören eigentlich nicht zu den Ausnahmen, indem die regulären Modifikationen zwar nicht selbständig auftreten, jedoch bei $FeSAs$ fast sicher im regulären $CoSAs$ (Kobaltglanz) und bei $FeAs_2$ im regulären $CoAs_2$ (Speiskobalt) isomorph gemischt vorkommen.

[8]) Recht auffallend ist es, dass Blei und Quecksilber sowohl mit ihren Oxyden als mit ihren Halogeniden von der Regel abweichen.

[9]) Rammelsberg l. c. 97.

[10]) z. B. Groths Tabell. Übersicht der Mineralien.

[11]) z. B. Focks Krystallographisch-chemische Tabellen.

zu erkennen. Man braucht nur den meisten organischen Verbindungen nachzugehen, um einzusehen, wie selten das reguläre System hier auftritt[1]); dasselbe gilt für die komplizierteren anorganischen Verbindungen.

Eine sich sofort aufdringende Frage ist: Wo ist die chemische Grenze für die krystallographische Einfachheit?

Drückt man die chemische Einfachheit in der Atomzahl der möglichst einfach geschriebenen chemischen Verbindungen aus[2]), so ergiebt es sich, dass die einatomigen (die Elemente) und die zweiatomigen Verbindungen das Gesetz sehr deutlich zeigen. Die Ausnahmen sind gering und fast verschwindend gegenüber der Fülle der anderen Fälle.

Bei den dreiatomigen (wie $CaFl_2$, FeS_2, H_2O etc.) treten die Ausnahmen schon zahlreicher auf, jedoch nicht genug, um zu verdecken, dass die regulären und hexagonalen Systeme noch die herrschenden sind.

Bei vier-, fünf- und mehratomigen Verbindungen wird das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit allmählich undeutlicher, indem die Systeme mit den drei ungleichen Krystallaxen immer reichlicher auftreten, obwohl auch hierbei das reguläre und hexagonale System oft noch reichlich vertreten sind (ich erinnere nur an Al_2O_3, Fe_2O_3, $CoAs_3$, As_2O_3 etc.)[3]). Dass also Körper, wie Magneteisen (Fe_3O_4) oder Spinell (MgO, Al_2O_3) regulär sind, kann man nicht mehr bestimmt als Folge der krystallochemischen Einfachheit betrachten, wie man z. B. umgekehrt die Thatsache, dass Gold, Bleiglanz, Steinsalz, Flussspat und Pyrit

---

[1]) Man vergleiche die später angegebene prozentisch ausgedrückte Häufigkeit der verschiedenen Systeme (Seite 7—9).

[2]) Man könnte natürlich die Einfachheit anstatt in den Atomgewichten auch in den Summen der Valenzen ausdrücken: so wäre z. B. Ag einwertig, KCl zwei-, Bi drei-, Cu_2O, PbS, $CaFl_2$ vier-, AsJ_3, $FeCl_3$ sechs-, FeS_2, $PtAs_2$ achtwertig. Diese Ausdrucksweise hat jedoch keinen Vorteil vor der in Atomen; letztere ist im Gegenteil einfacher und übersichtlicher. Ausserdem auch richtiger, denn Verbindungen wie $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3 etc., welche vieratomig, jedoch nur sechswertig sind, zeigen das reguläre System schon bedeutend seltener als Körper wie FeS_2, $PtAs_2$ etc., welche schon achtwertig jedoch nur dreiatomig sind. — Dass man die chemische Formel möglichst einfach schreiben soll, also AsS, $FeCl_3$, $AlCl_3$ etc. und nicht, wie gewöhnlich, As_2S_2, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6 ist selbstredend, weil wir doch von der Grösse der Moleküle in festem Zustande keinen Begriff haben. Man sollte also ja nicht sagen: dass die Ausnahmen des Gesetzes wie S, Se, AsS, PbO etc. deshalb auftreten, weil sie vielleicht aus grossen Molekülen bestehen.

[3]) Besonders das hexagonale System ist bei den vieratomigen noch reichlich vertreten (AsJ_3, SbJ_3, BiJ_3, PJ_3, $FeCl_3$, $AlFl_3$ etc.), das reguläre hat jedoch, wie gesagt, schon sehr stark abgenommen.

regulär, oder dass Tellur, Zinkblende, Quarz und Eis hexagonal sind, ganz entschieden dem „Gesetz der Einfachheit" zuschreiben kann.

Ich glaube also, dass es geboten ist, die natürliche Grenze des sichtbaren Auftretens dieses Gesetzes hinter den dreiatomigen Verbindungen zu stellen.

Aber innerhalb dieser Grenze tritt das Gesetz so deutlich und bestimmt auf, und gerade bei den wichtigsten einfachen Körpern, dass man es ganz entschieden als bedeutenden Faktor betrachten muss, dessen Einfluss ja nicht mit dem der Isomorphie, Morphotropie und Isogonie verwechselt werden soll.

Dass also $CaFl_2$ und CaO beide regulär krystallisieren, ist keine Folge der Isomorphie, ebenso nicht dass Cu_2O und Cu_2S beide regulär oder ZnO und ZnS beide hexagonal sind, denn zwischen Fluoriden und Oxyden besteht keine Isomorphie, ebensowenig wie zwischen Oxyden und Sulfiden[1]). Auch herrscht hier keine Morphotropie (denn beide Verbindungen zeigen keinen gemeinsamen, genügend grossen Molekularkern, welcher morphotropisch influieren könnte)[2]). Auch ist die Formübereinstimmung kein blosser Zufall (Isogonie), wie z. B. bei Spinell, Alaun und As_2O_3, die alle drei in Oktaëdern auftreten. Ausschliesslich herrscht hier das Gesetz der krystallo-chemischen Einfachheit.

Am überzeugendsten und anschaulichsten lässt sich dieses Herrschen statistisch ausdrücken. — Zwar sind wir noch weit entfernt, eine

---

[1]) Wie auch schon die starke Neigung zu chemischen Verbindungen zwischen S und O diese Isomorphie wenig wahrscheinlich macht.

[2]) Auch die übrigen von Rinne (Zeitschr. d. d. geolog. Ges. **42**, 62. 1890; siehe auch Arzruni, l. c. 269) angegebenen „morphotropischen Beziehungen" zwischen Sulfiden und Oxyden können mich nicht überzeugen. Betrachtet man die Rinnesche Tabelle:

Sb_2O_3	rhombisch	$3a:b:3c$	$= 1{\cdot}1741:1:1{\cdot}0100$
Sb_2S_3	„	$a:b:c$	$= 0{\cdot}9926:1:1{\cdot}0179$
Bi_2O_3	„	$a:b:c$	$= 0{\cdot}8165:1:1{\cdot}0640$
Bi_2S_3	„	$a:b:c$	$= 0{\cdot}9680:1:0{\cdot}9850$
As_2O_3	monoklin	$3a:b:3c$	$= 1{\cdot}2120:1:1{\cdot}0335$, $\beta = 92°57'$,
As_2S_3	rhombisch	$a:b:c$	$= 0{\cdot}9240:1:1{\cdot}0524$,

so ergiebt sich daraus, dass ungeachtet der Multiplikation mit Faktoren die Axenverhältnisse doch recht beträchtliche Differenzen zeigen, z. B. 0·18, 0·15, 0·29. Auch mit den übrigen Ansichten von Rinne (Isodimorphie zwischen Sulfiden und Oxyden, Analogie von PbO und Cu_2S, von Magnetit [$FeFe_2O_4$] und Kupferkies [$Cu_2Fe_2S_4$]) kann ich mich nicht vereinigen. Diese „Übereinstimmungen" kommen mir viel zu gesucht vor. Sie bilden höchstens einige absichtlich ausgewählte Beispiele; von einer ins Auge springenden Regelmässigkeit oder Gesetzmässigkeit ist keine Rede. Ich komme nachher in § 4 auf die Rinneschen Ansichten zurück.

auch nur annähernde Vollständigkeit in krystallographisch gut bestimmten chemischen Verbindungen zu besitzen[1]), es zeigen jedoch die jetzt bekannten Fälle die Regelmässigkeit genügend[2]).

Einatomige (Elemente) (40).

Regulär	50%
Quadratisch	5 „
Hexagonal	35 „
Rhombisch	5 „
Monoklin	5 „
Triklin	0 „

Also:

Regulär + hexagonal	= 85%
Übrige Systeme	= 15%

Zweiatomige (67).

Regulär	68·5%
Quadratisch	4·5 „
Hexagonal	19·5 „
Rhombisch	3·0 „
Monoklin	4·5 „
Triklin	0

Also:

Regulär + hexagonal	= 88%
Übrige Systeme	= 12 „

---

[1]) Es sei mir bei dieser Gelegenheit erlaubt, das wohl allgemein geteilte Bedauern auszusprechen, dass leider noch immer die Mehrzahl der einfachsten und wichtigsten chemischen Verbindungen krystallographisch unerforscht sind, was um so mehr Schade ist, weil die Kräfte der heutigen messenden Krystallographen fast ausschliesslich in Anspruch genommen werden durch Messungen an gelegentlich in den Laboratorien dargestellten organischen Produkten, Messungen, deren Nutzen nach meiner Ansicht ziemlich problematisch ist. — Die jetzt in den chemischen Lehrbüchern vorkommenden, von den Chemikern selbst angestellten krystallographischen Beobachtungen sind dagegen meistens fast völlig wertlos. Man braucht nur nachzusehen, was da schon alles als „reguläre Würfel" oder „Oktaëder" angegeben ist bei Verbindungen, die zwischen gekreuzten Nicols oft stark doppelbrechend sind. — Wenn wir nur so glücklich wären, die meisten einfachen anorganischen Körper approximativ, d. h. also mikroskopisch und optisch, bestimmt zu haben, was bekanntlich leicht und rasch geht, so wäre schon viel gewonnen. Die Bearbeitung einer derartigen „Mikrochemie" (auch wenn sich dieselbe vorläufig nur auf die hauptsächlichsten anorganischen Körper beschränkte) wäre eine der nützlichsten Arbeiten sowohl für Chemiker als für Krystallographen und mehr wert als die langen Krystallwinkeltabellen organischer Körper. — Mag auch die mikrooptische Krystallbestimmung nicht immer so absolut sicher sein wie die Winkelmessung, so ist sie in zahlreichen Fällen vollkommen genügend. Um so mehr, als die ausführlichen Beobachtungen an grösseren Krystallen (also sowohl Krystallwinkel, Grad von Hemiëdrie, zahlreichen optischen Eigenschaften, Circularpolarisation als Ätzfiguren und pyroelektrisches Verhalten, wie solche heutzutage z. B. von H. Traube [siehe u. a. dessen Untersuchung der Lithiumsalze im N. Jahrb. f. Mineral. 1893—94] und andern so ausgezeichnet gethan wird) natürlich später immer ergänzend nachfolgen kann. Man muss jedoch immer im Auge behalten, dass diese sehr zeitraubend und nur an den verhältnismässig seltenen Körpern, welche in grossen Krystallen auftreten, auszuführen ist. Die Mikrochemie hat ein viel ausgedehnteres Gebiet.

[2]) Es ist im folgenden die prozentisch ausgedrückte Häufigkeit nach den vorstehend angegebenen Listen berechnet, welche wohl ziemlich komplett die etzt krystallographisch bekannten einfachen Verbindungen angeben dürften.

Dreiatomige (63).

Regulär	42 %
Quadratisch	19 „
Hexagonal	11 „
Rhombisch	23·5 „
Monoklin	3·0 „
Triklin	1·5 „

Also:

Regulär + hexagonal	= 53 %
Übrige Systeme	= 47 %

Sowohl bei den ein- als zweiatomigen herrscht also sowohl das reguläre als das hexagonale System kräftig vor. Bei den dreiatomigen tritt das hexagonale schon in den Hintergrund und wird von dem rhombischen ersetzt. Das reguläre jedoch herrscht noch sehr kräftig [1]).

Erst wenn man die dreiatomigen Körper mit den hier unten angegebenen vier- und fünfatomigen vergleicht, sieht man das plötzliche starke Zurückweichen des regulären Systems. Es steigt einem mit Rücksicht hierauf die Frage auf: ob es nicht besser wäre, das ganze Phänomen der krystallo-chemischen Einfachheit auf das reguläre System zu beschränken, da es auf diese Weise fast noch prägnanter auftritt, als wenn das reguläre mit dem hexagonalen vereinigt ist. Ein Blick auf die ein- und zweiatomigen Körper, wo beide Systeme stark bevorzugt sind, hält jedoch hiervon zurück.

Die vieratomigen Verbindungen, welche krystallographisch untersucht sind, sind verhältnismässig gering in Zahl (20)[2]). Die prozentische Häufigkeit der Systeme ist hier:

Regulär	5 %
Quadratisch	5 „
Hexagonal	35 „
Rhombisch	50 „
Monoklin	5 „
Triklin	0 „

Also:

Regulär + hexagonal	= 40 %
Übrige Systeme	= 60 %

Fünfatomige. Hier ist die Zahl der krystallographisch untersuchten Verbindungen eine viel grössere (50):

---

[1]) So dass man hier mehrmals regulär-rhombische isodimorphe Reihen antrifft, wie z. B. die Pyrit-Markasitgruppe.

[2]) Merkwürdig ist, dass fast kein einziger gut bestimmter regulärer vieratomiger Körper vorkommt. Nur fand ich in den chemischen Lehrbüchern das Thalliumhydrofluorid $HTl.Fl_2$, welches in regulären Oktaëdern krystallisieren soll. Dies können jedoch vielleicht ebenso gut wie bei $HKFl_2$ quadratische Pyramiden sein. Ich habe diesen einzigen problematisch regulären Körper jedoch in Rechnung gebracht. — Ich betrachte dies fast vollständige Fehlen des regulären Systems hier jedoch als Zufall und glaube, dass spätere Untersuchungen jedenfalls einige reguläre vieratomige Körper zeigen werden.

Regulär	12%
Quadratisch	6 „
Hexagonal	38 „
Rhombisch	36 „
Monoklin	6 „
Triklin	2 „

Also:

Regulär + hexagonal	= 50%
Übrige Systeme	= 50%

Sowohl bei den vier- als fünfatomigen bleibt das hexagonale System stark herrschend, während das reguläre stark zurücktritt. Das quadratische und trikline sind schon deutlich die am wenigsten bevorzugten Systeme. Das rhombische tritt immer kräftiger auf. Je grösser die Atomzahl wird, um so stärker herrscht dieses zusammen mit dem monoklinen als die zwei fast ausschliesslich bevorzugten Systeme vor.

Dies ist sowohl ersichtlich aus den anorganischen als aus den organischen Körpern.

Zählt man die mehr als fünfatomigen anorganischen Körper zusammen[1]), so erhält man:

Mehratomige anorganische Verbindungen (673).

Regulär	5·8%
Quadratisch	7·0 „
Hexagonal	14·6 „
Rhombisch	27·3 „
Monoklin	37·3 „
Triklin	8·0 „

Also:

Rhombisch + monoklin	= 64·6%
Übrige Systeme	= 35·4%

Führt man eine derartige Berechnung bei den organischen Körpern aus, welche fast alle mehr als fünf Atome haben, so findet man:

Organische Körper (585).

Regulär	2·5%
Quadratisch	5·0 „
Hexagonal	4·0 „
Rhombisch	33·0 „
Monoklin	47·5 „
Triklin	7·0 „

Also:

Rhombisch + monoklin	= 80·5%
Übrige Systeme	= 19·5%

[1]) Als Beweis, wie sich dasselbe Bild der Häufigkeit der Krystallsysteme bei jeder willkürlich genommenen grösseren Zahl anorganischer Körper wiederholt, mag dienen, dass wenn man die prozentische Systemhäufigkeit bei den natürlich vorkommenden Mineralien berechnet, man ungefähr ähnliche Zahlen bekommt. Ich habe die mehr als fünfatomigen Mineralien (489) aus Groths Tabell. Übersicht berechnet und fand:

Regulär	14·3%,	Quadratisch	6·1%,	Hexagonal	12·6%
Rhombisch	30·9 „	Monoklin	30·7 „	Triklin	5·5 „

Die Systemhäufigkeit der sämtlichen Mineralien (634) war:

Regulär	19·5%,	Quadratisch	6·2%,	Hexagonal	15·8%
Rhombisch	29·6 „	Monoklin	24·3 „	Triklin	4·6 „

Man sieht also deutlich, dass die Wahrscheinlichkeit, dass jede neuentdeckte organische Substanz entweder rhombisch oder monoklin krystallisieren wird, äusserst gross ist[1]).

Es scheint mir wohl unnötig zu sein, ausdrücklich zu betonen, dass sich die oben angegebenen Tabellen, deren jede sozusagen ein Bild der Häufigkeit darstellt, durch später untersuchte Verbindungen nicht bedeutend ändern werden. Jedenfalls wird fast sicher dieselbe Reihenfolge der Häufigkeit bestehen bleiben.

Auch geht noch aus den angeführten Zahlen hervor, dass immer das quadratische und das trikline System die seltensten sind: es sind dies bestimmt die von den Körpern am wenigsten geliebten Krystallsysteme. Merkwürdig ist dies, weil sich also zeigt, dass das Maximum der chemischen Kompliziertheit nicht zusammenfällt mit dem Minimum von Symmetrie (das trikline System), indem die komplizierteren chemischen Verbindungen immer vorzugsweise rhombisch oder monoklin krystallisieren werden. Auf die merkwürdige Thatsache, dass das krystallographisch so einfache quadratische System durchaus nicht vorzugsweise bei den chemisch einfachen Körpern auftritt, ist schon früher hingewiesen.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Art Hemiëdrie, resp. Tetartoëdrie hier keinen sichtbaren Einfluss hat. Es kommen bei den chemisch einfachen Körpern sowohl die holoëdrischen als fast alle hemiëdrischen und tetartoëdrischen Abteilungen vor, ohne dass hier auch die geringste Gesetzmässigkeit zu entdecken wäre. So sind z. B.:

Regulär. Holoëdrisch: *P, Cu, Ag, Au*; *NaCl*, *CaFl*$_2$, *PbS*. Tetraëdrisch-hemiëdrisch: *C* (Diamant), *ZnS*, *HgS* (Metacinnabarit). Pentagonal-hemiëdrisch *FeS*$_2$, *CoSAs*, *PtAs*$_2$. Plagiëdrisch-hemiëdrisch: *KCl*, *Cu*$_2$*O*. Tetartoëdrisch: hiervon sind keine Beispiele bekannt, indem die chemisch einfachsten Beispiele *NaClO*$_3$, *NaBrO*$_3$ schon fünfatomig sind.

Hexagonal. Holoëdrisch: *Mg, Be, Zn*. Rhomboëdrisch-hemiëdrisch: *Te, As, Sb, Bi*; *ZnS* (Wurtzit), *CdS*, *H*$_2$*O*. Trapezoëdrisch-tetartoëdrisch: *SiO*$_2$, *HgS*. Von der pyramidalen Hemiëdrie, wozu z. B. Apatit, und von der rhomboëdrischen Tetartoëdrie, wozu z. B. Dolomit (*CaMgC*$_2$*O*$_6$) und Dioptas (*H*$_2$*CuSiO*$_4$) gehören, sind keine Beispiele unter den chemisch einfachen Körpern bekannt.

---

[1]) Dies, zusammen mit der Thatsache, dass jeder einfache chemische Körper fast immer entweder regulär oder hexagonal krystallisieren wird, sind die zwei einzigen Fälle, in welchen wir bei chemischen Verbindungen das Krystallsystem einigermassen prophezeihen können.

Nur wenn man die beiden äussersten Abteilungen vergleicht, könnte man höchstens sagen, dass die einatomigen mehr an der Seite der holoëdrischen vorkommen, dagegen bei den tetartoëdrischen fehlen.

§ 2.

Eine wichtige Anwendung findet das Gesetz der krystallo-chemischen Einfachheit in der Mineralogie. Leider hat es hier noch nicht die gehörige Berücksichtigung gefunden.

Groth hat es nämlich nach meiner Ansicht in seiner bahnbrechenden und jetzt allgemein angenommenen Gruppeneinteilung der Mineralien[1]), welche einst so grosse Klarheit und Übersichtlichkeit brachte, nicht die Rolle spielen lassen, welche es verdient. In mehreren Fällen wird der Einfluss des genannten Gesetzes für eine Folge echter Isomorphie gehalten.

Ich werde versuchen, dies an einigen Beispielen zu beweisen.

1. Die Bleiglanzgruppe.

Groth vereinigt (l. c. 22) den Bleiglanz (PbS) mit dem Silberglanz (Ag_2S) und Kupferglanz (Cu_2S) in einer isodimorphen Gruppe. Das Cu_2S ist dimorph, regulär und rhombisch, das Ag_2S nur regulär[2]), das PbS ebenfalls nur regulär.

Die Ansicht einer Isomorphie zwischen einer Silber- und einer Bleiverbindung ist vollkommen in Widerspruch mit allen unseren Erfahrungen hierüber. Abgesehen davon, dass ein bivalentes Metall niemals isomorph sein kann mit einem univalenten[3]) (ebensowenig wie man z. B. $NaCl$ für isomorph mit $CaFl_2$ betrachten kann, obwohl beide im Würfeln auftreten), gehören Bleisalze in eine isomorphe Gruppe mit Ca-, Sr- und Ba-Salzen, wie jetzt schon in zahlreichen Fällen (Sulfate, Karbonate, Nitrate, Hyposulfate etc.) nachgewiesen ist, während die Silbersalze isomorph, resp. isodimorph mit den Natriumsalzen (Sulfate, Hyposulfate, Nitrate, Chlorate etc.) sind. — Eine Abweichung von dieser gut begründeten Einteilung zu machen für die Sulfide, kommt mir nicht erlaubt vor, indem wir bei anderen Gruppen, z. B. der Zinkblende-

---

[1]) P. Groth, Tabell. Übersicht der Mineralien, 1. Aufl. 1874, 2. Aufl. 1882, 3. Aufl. 1889.

[2]) Die früher angenommene rhombische und angeblich mit Cu_2S isomorphe Modifikation des Ag_2S (der Akantit) ist nach Krenner auch regulär.

[3]) Auf diese Weise fortfahrend würde man schliesslich dazu kommen, Kupromit Kupri-Salzen für isomorph zu erklären.

und der Pyritgruppe gesehen haben, dass die Schwefelmetalle genau denselben Isomorphiegesetzen folgen, wie die Salze[1]).

Dass Ag_2S und Cu_2S in eine Gruppe gestellt werden, dagegen ist nichts einzuwenden. Obwohl wir zwar keine Reihe von Salzen haben, woraus die Isomorphie von Kupfer und Silber sich deutlich ergiebt, ist doch wegen der Isomorphie von $AgCl$ und $CuCl$ hiergegen kein Bedenken.

Das PbS ist jedoch nach meiner Ansicht entschieden von diesen beiden zu entfernen und mit CaS (Oldhamit), SrS und BaS in eine Gruppe zu stellen[2]), das Ag_2S dagegen mit Cu_2S, Na_2S, Li_2S zu vereinigen.

Für die isomorphe Mischung von PbS und Cu_2S scheinen die sogenannten Kupferbleiglanze (Kuproplumbite) zu sprechen. Diese bilden jedoch keine richtigen Krystalle sondern derbe Massen, woran höchstens nur eine hexaëdrische Spaltbarkeit zu beobachten ist[3]). Weil sowohl

---

[1]) Ich brauche wohl nicht zu betonen, dass das Vorkommen des Pb und Cu_2 in komplizierten isomorphen Verbindungen kein Recht giebt auf die Isomorphie beider Metalle. Ähnliche Verbindungen kommen z. B. in der Gruppe des Bleiarsenglanzes und Kupferantimonglanzes vor, wo die rhombischen Sulfosalze $PbAs_2S_4$, $PbSb_2S_4$, $PbBi_2S_4$ isomorph sind mit $Cu_2Sb_2S_4$, $Cu_2Bi_2S_4$ und $Ag_2Bi_2S_4$ (Groth, Tabell. Übers. 28). Deshalb sind jedoch Pb und Cu in ihren einfachen Verbindungen bestimmt nicht isomorph, und kann ich der Äusserung Groths (l. c. 41), dass „an und für sich eine Isomorphie des PbO mit dem Cu_2O am ehesten zu erwarten wäre", nicht beipflichten. Wenn auch später die noch sehr apokryphe Angabe älterer Forscher, dass es eine reguläre Modifikation des Bleioxyds giebt, sich bestätigen sollte, so ist diese niemals als isomorph mit Cu_2O aufzufassen. Beide sind nur deshalb regulär, weil sie chemisch einfach sind.

[2]) Ebensogut wie man Cerussit mit Aragonit und Anglesit mit Anhydrit in einer Gruppe vereinigt. — Ebenso ist nach meiner Ansicht auch das rhombische $PbCl_2$ (Kotunnit) mit dem $CaCl_2$ und dem $CaFl_2$ (Flussspat) in eine isodimorphe Gruppe zu stellen (Groth, Tabell. Übers. 46, führt sie getrennt an), was um so weniger Bedenken verursacht, als bekanntlich von O. Schott (Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen 1881, S. 40) die Dimorphie des Flussspats nachgewiesen ist, indem $CaFl_2$ aus geschmolzenem $CaCl_2$ als doppelbrechende Nadeln und Lamellen, die dem $PbCl_2$ sehr ähnlich sehen, ausgeschieden wird. Obwohl Herrn Schott die genaue Bestimmung des Krystallsystems wegen der Kleinheit der Nadeln nicht gelang, und es vorläufig unsicher ist, ob sie dem rhombischen oder dem monoklinen System angehören, so ist ein Isomorphismus derselben mit dem rhombischen $PbCl_2$ durchaus nicht unwahrscheinlich. Vielleicht gelingt es später auch, ein reguläres Bleichlorid aufzufinden. Ob die von Becquerel auf galvanischem Wege erhaltenen PbJ_2-Oktaëder (Gmelin-Kraut 3, 241. 1875) hierauf deuten, ist noch fraglich, weil sie nicht gemessen oder optisch untersucht sind und also ihre Zugehörigkeit zum regulären System noch zweifelhaft ist.

[3]) Naumann-Zirkel, Elemente d. Mineralogie. 12. Aufl. S. 329. Es sind bis jetzt nur zwei Kuproplumbite gefunden. Beide sind derb.

PbS als Cu_2S gut krystallisieren, würde man bei echter Isomorphie auch gut ausgebildete Mischkrystalle erwarten. Ich kann also die derben Massen vorläufig für nichts anders als für mechanische Gemische halten, deren Inhomogenität man vielleicht durch Ätzversuche ans Licht bringen könnte. Die hexaëdrische Spaltbarkeit des Kuproplumbits besagt nichts: ein Körper, wie Bleiglanz, welcher ausgezeichnet hexaëdrisch spaltet, kann selbstredend eine ansehnliche Quantität Einschlüsse führen, ohne die Spaltbarkeit einzubüssen.

Dasselbe gilt für die sogenannten „isomorphen Mischungen" von Bleiglanz und Silberglanz. Obwohl silberhaltiger Bleiglanz bekanntlich sehr oft vorkommt, ist dieser nicht als isomorphes Gemisch, sondern einfach als mechanisches Gemenge aufzufassen[1]), was nach meiner Ansicht auch wahrscheinlich gemacht wird durch die bekannte Thatsache, dass je grössere Krystalle der Bleiglanz bildet, um so silberärmer er ist.

Dagegen bilden Ag_2S und Cu_2S ausgezeichnet ausgebildete Mischkrystalle, sowohl reguläre Oktaeder (Jalpaït), wozu die silberreicheren, als rhombische mit Kupferglanz isomorphe Krystalle (Stromeyerit), wozu die silberärmeren gehören.

Deutlich ergiebt es sich also, dass von den drei regulären Sulfiden PbS, Cu_2S und Ag_2S die beiden letzten echt isomorph[2]), das erste dagegen vollkommen unabhängig von beiden und nur wie sie regulär ist, weil es eine chemisch einfache (zweiatomige) Verbindung ist.

2. Die Zinnobergruppe.

In seiner 8. Gruppe (l. c. 24) stellt Groth den Zinnober HgS mit dem Kupferindig CuS, welche beide hexagonal sind, in eine isomorphe Gruppe, weil wegen „der unzweifelhaften Isomorphie der beiden Metalle Cu und Hg auch eine solche der Verbindungen CuS und HgS erwartet werden muss".

Ich kann mich mit dieser Ansicht nicht einverstanden erklären. Ob es eine Isomorphie giebt zwischen Kupro- und Merkurosalzen, mag dahingestellt bleiben[3]), aber zwischen Kupri- und Merkurisalzen sind bis jetzt noch niemals Formanalogien nachgewiesen oder isomorphe Mischungen

[1]) Die silberhaltigen Bleiglanze werden auch von Groth nicht als isomorphe Gemische erwähnt. Auch Arzruni (l. c. 105) zweifelt an dieser Auffassung.

[2]) Vielleicht mag noch als wahrscheinlicher Grund angeführt werden, dass PbS vorzugsweise in Würfeln, Cu_2S und Ag_2S vorzugsweise in Oktaëdern auftreten. Schwer fällt dies jedoch nicht ins Gewicht.

[3]) Vorläufig ist es wenig wahrscheinlich: $CuCl$ ist regulär, $HgCl$ quadratisch. Ob es isodimorphe Beziehungen zwischen beiden giebt, ist natürlich möglich, aber noch niemals bewiesen (Groth, Tabell. Übers. S. 46).

dargestellt. Die Merkurisalze stehen, so viel jetzt nachgewiesen werden kann, in isomorpher Beziehung vollständig isoliert und sind nicht mit den Kuprisalzen (welche bekanntlich in die Reihe der *Mg-Zn*-Salze gehören) isomorph[1]). Die Bivalenz des Quecksilbers giebt natürlich an und für sich kein Recht, es mit anderen bivalenten Metallen (z. B. *Cu* oder *Pb*) in eine Gruppe zu stellen[2]).

Zwar kann man durch Änderung des Axenverhältnisses dem *CuS* ein gleiches Axenverhältnis geben wie dem *HgS*, gegen die Isomorphie spricht jedoch die Thatsache, dass das *CuS* rhomboëdrisch, das *HgS* trapezoëdrisch-tetartoëdrisch krystallisiert[3]). Ein derartiger Unterschied in dem Grad der Hemiëdrie kann bis jetzt als ein Grund gegen die Isomorphie betrachtet werden.

Ich sehe weiter nicht gut ein, weshalb wir das *CuS* nicht in die Zinkblendegruppe stellen können, weil, wie wir wissen, alle Kuprisalze mit den Zinksalzen entweder isomorph oder isodimorph sind. Die Zinkblendegruppe ist bekanntlich eine dimorphe (regulär-hexagonal). Die hexagonalen Glieder (Wurtzit *ZnS*, Greenockit *CdS*, Pyrrhotin *FeS*)[4]) bilden (mit Ausnahme des Millerits *NiS*) gern nach der Basis entwickelte und basisch spaltbare Blättchen. Dasselbe ist der Fall mit *CuS*; ausserdem ist jetzt eine gute Übereinstimmung, was die Hemiëdrie betrifft, vor-

---

[1]) So bildet z. B. das Merkurisulfat nicht die für die ganze Zinkgruppe charakteristische monokline Alkalidoppelsalze, wie $CuSO_4 + K_2SO_4 + 6aq$.

[2]) Auch hier gilt das vorhin schon bei den *Pb*- und *Cu*-Verbindungen gesagte, dass die Stellvertretung von Kupfer durch Quecksilber in komplizierten isomorphen Verbindungen kein Recht giebt, beide Metalle für isomorph zu erklären. Solches kommt z. B. vor in den beiden von Herrn Borsbach untersuchten und von Arzruni (Phys. Chem. d. Kryst. 106) angeführten organischen Verbindungen:

$CuCl_2.2(C_9H_7N.HCl).2H_2O$,
Kuprichinolinchlorhydrat, monoklin, $a:b:c = 1{\cdot}2149:1:1{\cdot}2113 \quad \beta = 98°39'$

$HgCl_2.2(C_9H_7N.HCl).2H_2O$,
Merkurichinolinchlorhydrat, monoklin, $a:b:c = 1{\cdot}2018:1:1{\cdot}2074 \quad \beta = 98°11'$.

Die früher als isomorph (rhombisch) betrachteten Oxyde der beiden Metalle (*HgO* und *PbO*) [auch noch von Arzruni (l. c. 106) als solche erwähnt] sind, nachdem Descloizeaux (Ann. de chim. et de phys. **20**, 201. 1870) *HgO* als monoklin erkannt hat, es nicht mehr (siehe auch Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 1894, **1**, 20).

[3]) Wie dies von dem stark zirkular-polarisierenden Zinnober schon längst erwartet, jedoch erst im Jahre 1871 von d'Achiardi sicher nachgewiesen wurde.

[4]) Ich kann nicht anders, als den Magnetkies als *FeS* zu betrachten. Der geringe Überschuss des Schwefels giebt nach meiner Ansicht kein Recht, eine so komplizierte Formel wie $Fe_{11}S_{12}$ einem so einfachen, gut krystallisierten Körper zu geben, welcher ausserdem so ausgezeichnet in die Zinkblendegruppe passt. Auch Groth (l. c. 18) scheint hierzu zu neigen.

handen, indem alle rhomboëdrisch sind. — Was die Axenverhältnisse betrifft, so ist zwar das des *CuS* (1 : 1·1448) etwas abweichend von dem der Wurtzitgruppe (1 : 0·93 bis 1 : 0·99, also fast $a : c = 1 : 1$), es ist aber immerhin die Frage, ob diese Abweichung bei den ohnehin ziemlich starken Schwankungen gross genug ist, um das *CuS* nicht in die Gruppe aufzunehmen [1]).

Sehr ausschlaggebend würden hier nach meiner Ansicht Mischversuche sein. Obwohl in der Natur weder von *HgS* und *CuS* noch von *ZnS* und *CuS* isomorphe Mischungen vorkommen, so würde man doch jetzt nach den schönen synthetischen Darstellungen der Sulfide in Krystallen von Dölter und Weinschenk [2]) recht leicht beweisen können, dass vielleicht erstere sich nicht, letztere sich wohl mischten, was schon direkt an die auftretende Farbe der sonst farblosen *ZnS*-Krystalle (ebenso wie sich diese mit *FeS* braun färben) zu beweisen wäre [3]).

Dass *HgS* und *CuS* beide hexagonal auftreten, ist also wiederum keine Folge der Isomorphie, sondern wird nur verursacht durch die einfache chemische Zusammensetzung (aus zwei Atomen) beider Körper.

3. Die Zinkblendegruppe.

Hierin bringt Groth bekanntlich sowohl die Sulfide als die Arsenide und Antimonide.

Ich habe schon früher hervorgehoben, dass ich mich nicht hiermit einverstanden erklären kann. Zwischen Schwefel und Arsen herrscht niemals Isomorphismus, in keiner ihrer Verbindungen: zwar sind Sulfate mit Seleniaten und Phosphate mit Arseniaten isomorph und also *S* mit *Se*, ebenso wie *P* mit *As*, aber unter sich sind *S* und *As* sicher niemals isomorph. Jeder Chemiker wird sich gegen eine Isomorpherklärung zweier solcher grundverschiedener Körper sträuben und mit Recht. Die

---

[1]) Oder ob es nicht wiederum durch Änderung des Axenverhältnisses (resp. Annahme einer anderen Grundpyramide), was bekanntlich immer ein ziemlich elastisches Verfahren ist, gelingt, die gewünschte Übereinstimmung herbeizuführen.

[2]) Derselbe stellte die meisten Erze wie Pyrit, Bleiglanz etc. in schönen Kryställchen dar mittels der Erhitzung der Metallsalzlösungen mit Schwefelharnstoff in geschlossenen Glasröhren (Zeitschr. f. Krystallogr. 17, 486. 1890).

[3]) Nicht unmöglich wäre es, dass auch das Mineral Lautit (Groth, Tabell. Übers. 24), welches nach Frenzel aus *CuSAs* besteht und rhombisch krystallisiert, in die Arsenkiesgruppe gehörte, deren drei Glieder *FeSAs* (Arsenkies), *CoSAs* (Glaukodot) und *NiSAs* (Wolfachit) ebenfalls rhombisch krystallisieren. Das Kupfer darin würde dann nicht, wie Frenzel annimmt, einwertig, sondern analog zu FeS_2, $CoAs_2$, $NiAs_2$ vierwertig auftreten. Groth (l. c.) giebt dem Lautit eine ganz isolierte Stellung im System.

Ansicht stammt von Gustav Rose, dem Mineralogen, der die Formübereinstimmung zwischen FeS_2 (Markasit) und $FeSAs$ (Arsenkies) für echte Isomorphie ansah. Ich zeigte früher[1]), dass man es hier wahrscheinlich nur mit morphotropischer Ähnlichkeit zu thun hat zwischen dem einfachen Salz und dem Doppelsalz (wie solche auch bei dem Dolomit vorkommt), was jedoch eine von echter Isomorphie grundverschiedene Erscheinung ist[2]).

Dass NiS und $NiAs$ hexagonal sind, ist keine Folge des Isomorphismus, sondern wiederum davon, dass beide einfache, zweiatomige Verbindungen sind.

Dagegen sind $NiAs$ und $NiSb$ wohl isomorph. Hiergegen ist nicht nur vom chemischen Standpunkte nichts einzuwenden, sondern beide bilden auch isomorphe Mischungen (bis zu der Hälfte des As kann durch Sb vertreten sein). Von NiS und $NiAs$ sind dagegen keine isomorphen Mischungen bekannt.

4. Die Pyritgruppe.

Hier gilt derselbe Einwand, dass die Bisulfide nicht mit den Biarseniden und Sulfoarseniden in eine isomorphe Gruppe gestellt werden dürfen, sondern dass sie als drei unabhängige Gruppen aufgefasst werden müssen, zwischen denen höchstens nur morphotropische Ähnlichkeiten (resp. Beziehungen) stattfinden können, wie ich dies früher nachwies. — Eine der schwierigen Sachen ist hier, auszumachen, inwiefern die unverkennbare Formanalogie als Ursache der Morphotropie oder als die der chemischen Einfachheit aufgefasst werden soll. In der rhombischen Markasitreihe gilt die krystallochemische Einfachheit nicht mehr, weil diese sich bekanntlich nur über reguläre und hexagonale Formen erstreckt. In der Pyritgruppe, wo man alle drei Glieder RS_2, $RSAs$ und RAs_2 als regulär antrifft und wo die chemische Einfachheit (dreiatomig) noch gerade ausgesprochen genug ist, um zum Ausdruck in der Form zu kommen, ist man sehr im Zweifel. Vielleicht treten beide Ursachen auf und verstärken einander, so dass es hier fast zu einer vollkommenen Form-

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 233. 1890; N. Jahrb. f. Mineral. 1891. **1**, 132.

[2]) Wie gefährlich die Verwechslung eines solchen Scheinisomorphismus (wie bei FeS_2 und $FeAs_2$) mit echtem Isomorphismus (wie z. B. bei K_2SO_4 und K_2SeO_4) ist, ergiebt sich eben in den Schlussfolgerungen, indem man wohl S mit Se für isomorph (resp. isodimorph) erklären darf, nicht jedoch die seltene monokline As-Varietät (Arsenolamprit) mit einer der monoklinen S-Modifikationen (z. B. mit dem „Soufre nacré"). (Siehe P. Groth, Tabell. Übers. 3. Aufl., S. 14 und J. W. Retgers, Zeitschr. für anorg. Chemie **4**, 419 Anm. 4. 1893.)

analogie zwischen den beiden (chemisch ähnlichen) einfachen Salzen und dem Doppelsalz kommt, was immerhin ein seltener Fall bleiben wird[1]).

5. Die Telluride.

Bei den Telluriden bin ich noch immer sehr im ungewissen, ob sie mit den Sulfiden und Seleniden in eine isomorphe Gruppe vereinigt, oder ob sie nicht vielleicht besser, wie die Arsenide (und Antimonide), hiervon getrennt werden sollen.

Für die Gründe für und wider die Abtrennung des *Te* von *S* und *Se* verweise ich auf meine früheren Abhandlungen[2]) und meine diesbezügliche Kontroverse mit Herrn Muthmann[3]). Eine endgültige Äusserung werde ich noch aufschieben bis zu der Publikation der von genanntem Forscher in Aussicht gestellten ausführlichen Untersuchung der Tellurate (Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 1012. 1893).

Vorläufig zweifele ich sehr an der Isomorphie von *Te* mit *S* und *Se*.

Besonders nachdrücklich will ich jetzt darauf hinweisen, dass man in den Telluriden des Bleis, Silbers und Quecksilbers ja keinen Grund suchen muss für eine Isomorphie mit den übereinstimmenden Sulfiden und Seleniden, indem alle diese Verbindungen chemisch einfach (zwei- und dreiatomig) und zugleich regulär sind.

Ag_2S (Silberglanz)	regulär holoëdrisch
Ag_2Se (Selensilber)	regulär holoëdrisch
Ag_2Te (Tellursilber)	regulär holoëdrisch
PbS (Bleiglanz)	regulär holoëdrisch
$PbSe$ (Selenblei)	regulär holoëdrisch
$PbTe$ (Tellurblei)	regulär holoëdrisch
HgS (Metacinnabarit)[4])	regulär tetraëdrisch-hemiëdrisch
$HgSe$ (Selenquecksilber)	regulär tetraëdrisch-hemiëdrisch
$HgTe$ (Tellurquecksilber)	(unsicher).

Mit Ausnahme des $HgTe$ (des Coloradoit), welches bis jetzt nur undeutlich krystallisiert (derb) in Colorado angetroffen worden ist, sind alle anderen sicher regulär. — Auch hier halte ich vorläufig die Sulfide und Selenide für isomorph, die Telluride dagegen nur für formanalog, weil sie

[1]) In der Dolomitgruppe kommt es bekanntlich auch vor. Bei künstlichen Salzen habe ich es bis jetzt noch nicht angetroffen.

[2]) Diese Zeitschr. **8,** 70. 1891.

[3]) Diese Zeitschr. **9,** 399. 1892; **12,** 595. 1893.

[4]) Die reguläre labile Form des HgS (das sogen. „schwarze HgS“).

chemisch einfach sind[1]). — Leider fehlen gute isomorphe Mischungen, um hier Klarheit zu bringen.

Das Tellurnickel kommt als Mineral, Melonit, vor, hat angeblich die Formel Ni_2Te_3 und bildet hexagonale Tafeln mit ausgezeichneter basischer Spaltbarkeit. Nicht unmöglich wäre es, dass es eigentlich aus $NiTe$ besteht[2]) und in die Zinkblende-Wurtzitgruppe gehört. Ob es dann isomorph mit dem hexagonalen NiS (Millerit), oder hiervon zu trennen sei, wie $NiAs$ und $NiSb$, ist vorläufig nicht zu bestimmen, weil auch hier wiederum die krystallochemische Einfachheit (zweiatomig und hexagonal) auftritt.

Nach meiner Ansicht ist es also ratsam, in den jetzt bestehenden isomorphen Mineralgruppen deutlicher hervortreten zu lassen, was echt isomorph und was nur scheinbar isomorph ist. — Ich glaube, dass man dies mit Beibehaltung der hauptsächlichsten Grothschen Gruppen erreichen kann durch eine Einteilung in Untergruppen. Ich möchte folgendes als einen Versuch in dieser Richtung betrachtet haben.

Die alte Zinkblendegruppe (Groth, Tab. Üb. S. 18) zerfällt in die beiden Untergruppen:

A. Die Zinkblende-Wurtzitgruppe im engeren Sinne; die Sulfide der Metalle der Zinkgruppe; isodimorph, regulär und hexagonal.

	Regulär	Hexagonal
ZnS	Zinkblende	Wurtzit
CdS	mit ZnS in der Zinkblende	Greenockit
MnS	Manganblende	mit ZnS in Erythrozinkit
FeS	mit ZnS in der Zinkblende	Magnetkies und Troïlit
NiS	mit FeS in Eisennickelkies	Millerit
CoS	Krystallform noch unbekannt	
CuS	—	Kupferindig.

Recht merkwürdig ist es, dass die Selenide hier als Mineralien ganz fehlen. Die künstlich dargestellten passen jedoch ganz gut in die Reihe: $ZnSe$ ist regulär wie die Zinkblende, $CdSe$ vermutlich hexagonal wie der Greenockit.

B. Die Rotnickelkiesgruppe. Die Arsenide und Antimonide der Metalle der Zinkgruppe. Bis jetzt nur hexagonal isomorph angetroffen:

---

[1]) Auch die von Margottet (Compt. rend. **84**, 1293. 1877) künstlich dargestellten Telluride $ZnTe$ und $CdTe$ krystallisieren regulär (Rinne l. c. 31).

[2]) Es ist bloss eine Analyse (von Genth) an ziemlich unreinem Material (mit 4·08 % Ag und 0·72 % Pb) bekannt (Rammelsberg, Mineralchemie, 17, 1875).

	Hexagonal
$NiAs$	Rotnickelkies
$NiSb$	Antimonnickel
$MnAs$	Arsenmangan (Krystallform unsicher).

Die jetzige Pyrit-Markasitgruppe (Groth, Tab. Üb. 21) zerfällt, wie ich schon früher angab (Neues Jahrb. f. Min. 1891 **1**, 132) in die folgenden Untergruppen:

A. Die Pyrit-Markasitgruppe im engeren Sinne; die Bisulfide der Metalle der Eisengruppe: isodimorph regulär-rhombisch.

	Regulär	Rhombisch
FeS_2	Pyrit	Markasit
MnS_2	Mangankies	—

Merkwürdig ist es, dass die Bisulfide des *Zn*, *Cd*, *Ni*, *Co* und *Cu* fehlen. Ebenso sind die Biselenide, wie $FeSe_2$, als Mineralien unbekannt und auch noch nicht künstlich dargestellt.

B. Die Arseneisen-Speiskobaltgruppe, die Biarsenide der Metalle der Eisengruppe: isodimorph regulär-rhombisch.

	Regulär	Rhombisch
$FeAs_2$	mit $CoAs_2$ im Speiskobalt	Arseneisen
$NiAs_2$	Chloanthit	Rammelsbergit
$CoAs_2$	Speiskobalt	Safflorit.

Die Biantimonide fehlen bis jetzt noch.

C. Die Arsenkies-Kobaltglanzgruppe, die Sulfoarsenide und Sulfoantimonide der Metalle der Eisengruppe: isodimorph regulär-rhombisch.

	Regulär	Rhombisch
$FeSAs$	mit $CoAsS$ in Kobaltglanz	Arsenkies
$NiSAs$	Gersdorffit	Wolfachit
$CoSAs$	Kobaltglanz	Glaukodot
$NiSSb$	Ullmannit	mit $NiSAs$ im Wolfachit.

Ob die beiden übereinstimmenden Verbindungen der Platinmetalle, der Sperrylith $PtAs_2$ und der Laurit RuS_2, in diese Gruppen gehören, mag dahingestellt bleiben. Es ist nur an dem ersten das reguläre System nachgewiesen, was wiederum Folge der chemischen Einfachheit (3-atomig) und nicht der Isomorphie mit $CoAs_2$ sein kann[1]).

Die Grothsche Bleiglanz-Kupferglanzgruppe (l. c. 22) zerfällt nicht in Untergruppen, sondern in zwei vollkommen unabhängige Gruppen.

[1]) Das $PtSb_2$ ist nicht mit dem $PtAs_2$ isomorph, sondern bildet hexagonale Tafeln, passt also nicht in die regulär-rhombische Pyritreihe. Das hexagonale System ist hier wahrscheinlich auch wiederum nur Folge der chemischen Einfachheit.

Die Bleiglanzgruppe. Sulfide und Selenide des Bleis und Calciums; regulär, isomorph.

	Regulär
PbS	Bleiglanz
$PbSe$	Selenblei
CaS	Oldhamit (Krystallform unbekannt).
$PbTe$	Tellurblei.

Ob das reguläre Tellurblei $PbTe$ hierzu gehört, ist, wie früher erwähnt, zweifelhaft[1]).

Die Kupferglanzgruppe. Sulfide und Selenide des Kupfers und Silbers. Isodimorph regulär-rhombisch.

	Regulär	Rhombisch
Cu_2S	Künstlich	Kupferglanz
Cu_2Se	—	Selenkupfer (Krystallform unsicher)
Ag_2S	Silberglanz	—
Ag_2Se	Selensilber	
Ag_2Te	Tellursilber	

Das Ag_2Sb (Antimonsilber) gehört nach meiner Ansicht nicht in diese Gruppe.

Auch die 8. Gruppe von Groth, die Kupferindig-Zinnobergruppe, ändert sich, indem das CuS, wie früher erwähnt, besser in die Zinkblendegruppe gehört. Es bleibt also ausschliesslich übrig:

Die Zinnobergruppe. Sulfid und Selenid des Quecksilbers. Isodimorph regulär-hexagonal.

	Regulär	Hexagonal
HgS	Metacinnabarit	Zinnober
$HgSe$	Selenquecksilber	—
$HgTe$	Tellurquecksilber (Krystallform unbekannt).	

§ 3.

Die auffallende Thatsache, dass die einfachen (ein-, zwei- und dreiatomigen) Verbindungen vorzugsweise entweder regulär oder hexagonal krystallisieren (also wie Groth sich ausdrückt[2]): „in solchen Krystallformen, bei denen die Molekularkräfte in drei einander unter gleichen Winkeln schneidenden Richtungen gleich gross sind"), ist sehr verführerisch zu Spekulationen über die Molekularkonstitution dieser einfachen

[1]) Dies gilt auch für das untenstehende Ag_2Te.

[2]) Molekularbeschaffenheit der Krystalle 188.

Verbindungen. Dennoch gelingt es nicht leicht, hier etwas Befriedigendes zu finden.

Die Thatsache selbst ist jedoch nach meiner Ansicht eine der wichtigsten für spätere Erklärungen der Molekularkonstitution krystallinischer Körper. Im Gegensatz zu den gekünstelten und hypothetischen Versuchen, zwischen Krystallform und Zusammensetzung Gesetzmässigkeiten zu entdecken, welche mehrmals und jüngst von Arzruni[1]) eine gerechte Kritik empfangen haben, indem sie höchstens als geistreiche Luftschlösser ohne solides Fundament zu bezeichnen sind, haben wir hier eine einfache Erfahrungsthatsache, welche theoretisch sehr fruchtbar sein kann.

Während wir es bei krystallinischen Verbindungen im allgemeinen mit drei Hauptfaktoren, welche die Form beeinflussen, zu thun haben: a) mit der Ähnlichkeit der chemischen Formel in seinem einfachsten Ausdruck (also als Gasmoleküle betrachtet), b) mit der chemischen Natur des Körpers selbst und c) mit dem Einfluss der Polymerisation, hat man es bei den einfachen Körpern nur mit der Zahl der Atome zu thun.

Während z. B. für die Formanalogie zweier Körper mittlerer chemischer Kompliziertheit[2]), wie zwei einfache Salze, etwa die wasserfreien Nitrate zweier bivalenten Metalle, sowohl die einfachste chemische Formel RN_2O_6 bei beiden dieselbe sein muss, als auch ihre chemische Natur übereinstimmen muss (also wie BaN_2O_6 und SrN_2O_6, jedoch nicht wie MgN_2O_6 und SrN_2O_6), und schliesslich der gleiche Grad von Polymerisation vorhanden sein muss (also keine Dimorphie auftreten darf), sind diese drei Faktoren offenbar ohne jeden Einfluss auf die Form der einfachen Verbindungen.

Geht man der grossen Zahl der regulären zwei- und dreiatomigen Verbindungen nach, so ist mit vollkommener Vernachlässigung der Ähnlichkeit der chemischen Formel z. B. sowohl das Metall als das Oxyd und das Fluorid des Calciums (Ca, CaO, $CaFl_2$) regulär; von chemisch abweichenden Metallen, wie K und Ca etc., deren Verbindungen sonst niemals analoge Krystallformen besitzen, zeigen die einfachsten Verbindungen gerade Formanalogien: KFl, $CaFl_2$; CaO, MgO, SnO; HgS, PbS, ZnS, Tl_2S u. s. w. Ebensowenig scheint die Poly-

[1]) Phys. Chem. der Kryst. 315—318.

[2]) Beiläufig mag hier aufmerksam gemacht werden auf die Thatsache, dass Verbindungen mittlerer Kompliziertheit die zum Studium des Isomorphismus geeignetsten sind. Sowohl die sehr einfachen als auch die sehr komplizierten können Anlass geben zu Fehlschlüssen. K und Na sind, wie wir genügend aus ihren Salzen (Sulfaten, Nitraten, Karbonaten etc.) wissen, keine isomorphen Metalle.

merisation Einfluss auszuüben; obwohl es schwierig ist, dies direkt zu beweisen, kann man doch nicht annehmen, dass in der grossen Reihe der chemisch abweichendsten einfachen regulären Oxyde, Halogenide, Sulfide etc. überall gleiche Polymerisation herrschen wird, also dass ihre Krystallmoleküle aus einer gleichen Zahl Gasmoleküle bestehen werden[1]).

Wie man sieht, werden alle diese Einflüsse beherrscht durch einen viel mächtigeren Faktor, die geringe Anzahl der Atome im Gasmolekül. Wie wir vorhin sahen, tritt dieser Einfluss am kräftigsten auf in den ein- und zweiatomigen Verbindungen, in den dreiatomigen ist er noch sehr deutlich sichtbar, obwohl die Ausnahmen anfangen, zahlreicher zu werden; in den vier-, fünf- und mehratomigen schwächt sich seine Kraft und treten die andern drei oben angeführten Faktoren als ebenso stark die Form beeinflussend zum Vorschein. Erst durch die Komplikation aller dieser Einflüsse begreift man, wie hoffnungslos vorläufig das alte Problem des Zusammenhangs zwischen Krystallform und Zusammensetzung der chemischen Verbindungen ist. Wir haben es hierbei immer mit zu wenig Gleichungen und zu viel Unbekannten zu thun, um auch nur entfernt an eine Lösung des Problems denken zu können. Dass wir hier vollkommen machtlos sind, und dass geistreiche, auf Hypothesen und bestimmte Annahmen basierte, sowohl rechnerische als konstruktive Erklärungsversuche erfolglos bleiben, hat uns die Erfahrung gelehrt.

Eine befriedigende theoretische Erklärung der überraschenden

Die Formähnlichkeit der einfachsten Salze, wie *KCl*, *NaCl*, sowie die der kompliziertesten, *K*- und *Na*-Alaune, würden jedoch beide hiermit im Widerspruch sein. *Cu* und *Hg* sind in ihren Salzen niemals isomorph, jedoch sowohl die sehr einfachen *CuS*, *HgS*, als auch die früher angeführten sehr komplizierten (organischen) Verbindungen würden zu dem Fehlschluss der Isomorphie Veranlassung geben. Ähnliches gilt für *Pb* und *Ag*: sowohl die einfachen Sulfide, als auch die komplizierten Sulfosalze würden, wie vorhin erwähnt, auf Isomorphie deuten, die gewöhnlichen Salze jedoch sehr richtig auf das Gegenteil. Dies ist zugleich auch die Ursache, weshalb die organische Chemie wegen der gewöhnlich zu grossen Komplikation ihrer Verbindungen ein ungeeignetes Terrain für das Studium der Isomorphie bietet. Es treten hier zwar oft Fälle von Isomorphie auf, sie erlauben jedoch fast niemals fruchtbare Schlussfolgerungen.

[1]) Dass dies nicht so ist, kann man schon aus dem stark abweichenden Molekularvolumen und aus der fehlenden Mischfähigkeit ableiten. Direkt ist der Beweis nur zu geben durch den Nachweis mehrerer regulärer Modifikationen. Bis jetzt ist dies nur in einzelnen Fällen (Salmiak, Phosphor) gelungen; es müssen jedoch nach meiner Ansicht, wenn die Aufmerksamkeit hierauf gelenkt ist, jedenfalls mehrere Beispiele von Dimorphie im regulären Systeme entdeckt werden. Über die sehr verschiedene Polymerisation der einfachen Verbindungen und über deren „molekulare Vergleichbarkeit" siehe auch L. Henry (Phil. Mag. **20**, 81, 1886).

Thatsache zu geben, dass die Kleinheit der Atomzahl im Gasmolekül so stark die Form (oder besser die Symmetrie) beeinflusst, ist mir, wie schon vorher bemerkt, bis jetzt noch nicht gelungen[1]). Dennoch betrachte ich die Thatsache als für künftige Spekulationen hochwichtig und als eins der äusserst wenigen experimentellen Fundamente für dieses Gebiet, welches ja immer auf spekulative Geister eine so starke Anziehungskraft ausgeübt hat.

Entschieden muss ich betonen, dass der Einfluss der geringen Atomzahl sich nur auf die Krystallform (Symmetrie) und nicht auf die Mischfähigkeit erstreckt. Obwohl zuverlässige Mischversuche uns auf diesem Gebiete leider noch fast vollständig fehlen, so glaube ich ganz entschieden, dass z. B. das reguläre CaO sich wohl mit dem regulären SrO und BaO, jedoch nicht mit dem regulären MgO und FeO mischen kann, ja im Gegenteil wegen des chemischen Kontrastes eher Neigung zu chemischen Verbindungen, wie $CaO.MgO$ und $CaO.FeO$, zeigen wird, also sich ganz betragen wird, wie in den Salzen, z. B. den Karbonaten. Ebensowenig wird sich CaO mit $CaFl_2$ oder KFl mit $CaFl_2$ isomorph mischen können. Was die Mischfähigkeit betrifft, herrschen also die drei genannten Faktoren (Analogie der

---

[1]) Wäre die Erscheinung nur auf die Elemente beschränkt, so würde das Vorherrschen der einfachen Systeme (besonders des regulären) sehr plausibel erscheinen; das Schwierige für den Begriff liegt darin, dass es auch bei zwei- und dreiatomigen Verbindungen auftritt. — Ob das von einigen Forschern (Schrauf, Fock) beliebte Verfahren, direkt die Atome oder Atomgruppen einer chemischen Verbindung nach den krystallographischen Axen dieser Verbindung zu ordnen, Zukunft hat, möchte ich sehr bezweifeln: es scheint mir dies eine viel zu einfache Darstellung für ein in Wirklichkeit viel komplizierteres Verhältnis. — Wie ich schon früher (diese Zeitschr. **12**, 620 Anm. 1. 1893) erwähnte, sind meine Ansichten über die Molekular-Konstitution der Krystalle insoweit etwas von den bis jetzt herrschenden abweichend, als ich mir nicht die Krystallmoleküle direkt aus Gasmolekülen zusammengesetzt denke, sondern aus grösseren Komplexen derselben („amorphe Moleküle") und den amorphen Zustand als einen notwendigen Zwischenzustand zwischen dem flüssigen und dem krystallinischen Zustand betrachte. Löst man einen Krystall in einer Flüssigkeit, so zerfallen die Krystallmoleküle in amorphe Moleküle, und erst diese lösen sich in der Flüssigkeit. Erst bei grösserer Verdünnung dissocieren sich diese zu Gasmolekülen. Eine nähere Begründung dieser Ansicht muss ich für eine spätere Gelegenheit aufbewahren. Nur möchte ich bemerken, dass jüngst Herr Wyrouboff hierüber in einer wichtigen Abhandlung über den Einfluss des Lösungsmittels bei zirkular-polarisierenden Substanzen (Ann. de Chim. et de Phys. 1894), welches Problem schon vor ihm von Biot und A. C. Oudemans jr. in Angriff genommen war, sehr beachtenswerte Betrachtungen angestellt hat, denen ich mich in mancher Hinsicht (z. B. l. c. 23—25) fast vollkommen anschliessen kann.

(einfachst geschriebenen) chemischen Formel, chemische Natur und Grad von Polymerisation) wiederum kräftig und ist die kleine Atomzahl hier von keiner Bedeutung.

Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die einfachsten Körper, die Elemente. Ich glaube annehmen zu müssen, dass auch hier dieselben isomorphen Beziehungen herrschen, wie bei den übrigen Verbindungen. Ich glaube, dass eine Argumentation wie folgende: „Weil Sulfate und Seleniate isomorph und mischfähig sind, sind es auch die Elemente *S* und *Se*[1])", nach den Versuchen vollkommen erlaubt ist, und ebenso ihre Konsequenzen wie: „So werden auch *P* und *As* isomorph sein, so auch *K*, *Rb*, *Cs*, so auch *Ca*, *Sr*, *Ba* u. s. w." Jedoch niemals wird ungeachtet der Formengleichheit Arsen mit Zink, oder Bor mit Zinn isomorph sein, wie beides z. B. von Rammelsberg[2]) behauptet wird. — Leider befinden wir uns bei den Elementen deshalb in höchst ungünstiger Lage für entscheidende Mischversuche, weil die meisten entweder undurchsichtig sind, oder weil kein geeignetes Lösungsmittel für dieselben existiert. So können wir z. B. *P* und *As* sich nicht isomorph mischen lassen, weil es an einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel für beide fehlt, wie ich früher zeigte[3]). Bei der grossen Gruppe der Metalle werden wir, was Isomorphie betrifft, immer im Dunkeln herumtappen müssen: die Legierungen, mögen sie auch bisweilen gut krystallisiert auftreten, bringen uns nichts weiter, ebensowenig wie die undurchsichtigen Erze. Weil wir uns nicht von der Homogenität derselben überzeugen können, kann alles mögliche stattfinden (Einschlüsse, chemische Verbindungen, isomorphe Mischungen etc.) und allerlei willkürliche Erklärungen können gemacht werden[4]).

[1]) In diesem Beispiel allerdings nur isodimorph, aber doch gut mischfähig.

[2]) Krystall. Chemie **1**, 186, 100. [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **4**, 427. 1893.

[4]) Einige Thatsachen zeigen, dass auch unter den Elementen die Isomorphieverhältnisse anders sein können, als wir uns vorstellen. Ein schon vorhin (S. 2 Anm.) erwähntes Beispiel ist Kupfer und Zink. Während diese Metalle in ihren Salzen isomorph sind, mischen die Elemente sich wahrscheinlich nicht isomorph, indem die gelbe Farbe des Messings auf eine Verbindung hinweist und dies nach unseren jetzigen Erfahrungen fast sicher die isomorphe Mischung ausschliesst. Kupfer und Silber bilden dagegen blassrote Legierungen, so dass hier sehr gut eine isomorphe Mischung vorliegen kann. Vielleicht nähern sich die Elemente in ihren Isomorphieverhältnissen am meisten den niedrigsten Oxydationsstufen: also wird metallisches Kupfer sich wahrscheinlich eher nach den Kuprosalzen als nach den Kuprisalzen richten und deshalb eher mit metallischem Silber als mit metallischem Zink isomorph sein. Ein ähnliches auffallendes Nicht-additivsein der physikalischen Eigenschaften bei den Legierungen wie *Cu* und *Zn*, zeigen *K* und *Na*. Beide bilden (bei gleichen Molekülen) ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, welches also deutlich auf eine Verbindung und nicht auf isomorphe Mischung hinweist.

Wo wir jetzt zuverlässige Mischversuche haben, finden wir die Isomorphie der Elemente in Übereinstimmung mit der ihrer Verbindungen. Tellur und Schwefel, welche sich bei den Telluraten und Sulfaten als nicht mischfähig erweisen, mischen sich auch als Elemente nicht aus einer gemeinschaftlichen Lösung[1]). — Phosphor und Schwefel, welche in ihren Salzen (Phosphate und Sulfate) niemals Isomorphismus zeigen, mischen sich auch als Elemente nicht, zeigen dagegen wohl starke Neigung zur chemischen Bindung[2]). — Ebenso können Schwefel und Arsen zwar Verbindungen, wie AsS, As_2S_3, bilden, jedoch keine isomorphen Mischungen.

Ich will allerdings nicht verneinen, dass man bei den Elementen in dieser Hinsicht zu merkwürdigen Konflikten kommen kann wegen der multiplen Valenz. Schwefel kann sowohl zweiwertig (ZnS), als vierwertig (Na_2SO_3), fünfwertig (KSO_3), sechswertig (K_2SO_4), und siebenwertig (KSO_4) auftreten. Im ersten Falle ist es mit Selen, im zweiten mit Kohlenstoff (Sulfite und Karbonate), im dritten mit *N* und *Cl* (Hyposulfate, Nitrate, Chlorate), im vierten mit *Cr*, *Mn*, *W*, *Mo* und *Fe* (Sulfate, Chromate etc.), im fünften mit *Mn* und *Ru* (Persulfate, Permanganate und Perruthenate) isomorph. Würde sich dies alles in den Elementen wiederholen, so würde der Schwefel sich mit fast jedem Element mischen können, was wohl nicht möglich ist. Auch hier hat man die einzige starke isomorphe Verwandtschaft, wie die zwischen Schwefel und Selen, zu unterscheiden von den schwächeren. Ähnliche Konflikte begegnen uns bei den Fragen: Ist das metallische Eisen mit Aluminium oder mit Zink isomorph? Ist metallisches Kupfer mit Zink oder mit Silber isomorph? Ist metallisches Thallium mit Kalium oder mit Aluminium isomorph? Leider können wir, wie gesagt, kaum hoffen, diese wichtigen Fragen wegen der Undurchsichtigkeit und Unlöslichkeit der Metalle einen Schritt weiter zu bringen.

Es sei mir noch eine Bemerkung erlaubt über die Ausnahmen der krystallo-chemischen Einfachheit.

Schwefel, Selen, Zinn, Jod, Bor krystallisieren bekanntlich nicht regulär, sondern in den anderen Systemen. Wird deshalb die Folgerung, dass diese Elemente grössere Moleküle bilden, erlaubt sein? Ich glaube nicht. Der Einfluss der Einfachheit ist, wie ich gesagt, wahr-

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 590. 1893.

[2]) Lässt man, wie ich neuerdings (Zeitschr. für anorg. Chemie **5**, 218. 1893) zeigte, *P* und *S* zusammenschmelzen, so entsteht eine leichtflüssige Verbindung, die das Vermögen hat, sowohl *P* als *S* zu lösen; jedes Element krystallisiert rein heraus.

scheinlich unabhängig von der Polymerisation. Es muss also ein anderer Einfluss vorhanden sein, wie z. B. beim Schwefel, bei dem eine ausgesprochene Neigung zur Bildung rhombischer und monokliner Formen herrscht (eine rhombische, drei monokline Modifikationen), jedoch kein reguläres S besteht.

Wegen dieser Thatsache anzunehmen, dass der S in festem Zustande immer grössere Atomkomplexe bildet und die regulären Elemente, z. B. Phosphor, kleinere, wäre, wie gesagt, nicht richtig. Ebensowenig ist es bei den übrigen Abweichungen der krystallo-chemischen Einfachheit, wie das trikline CuO, das monokline AsS, erlaubt, dies der Bildung grösserer Moleküle z. B. Cu_2O_2 oder As_2S_2 zuzuschreiben.

Auch hier müssen wir, wie überhaupt bei fast jeder Gesetzmässigkeit in der Krystallchemie, die Regel kräftig zur Geltung kommen lassen, die Ausnahmen jedoch vorläufig bei Seite stellen, damit sie nicht die Kraft der Regel lähmen. Auch sie werden vielleicht bei ruhigem Weiterforschen ihre Erklärung finden.

§ 4.

Im Anschluss an das Vorhergesagte möchte ich die eben erschienene Arbeit des Herrn Rinne[1]) besprechen, in welcher die merkwürdigen krystallographischen Übereinstimmungen zwischen Metallen und ihren Oxyden, Sulfiden, Halogeniden etc. behandelt, jedoch auf eine Weise erklärt werden, welche ich nicht für richtig halten kann.

Wenn wir derartige Reihen betrachten, wie z. B. bei dem:

Eisen, Fe, FeO, FeS[2]), FeS_2 alle regulär,

Kupfer, Cu, Cu_2O, CuO[3]), Cu_2S, $CuCl$ alle regulär,

Silber, Ag, Ag_2O, Ag_2S, $AgCl$ alle regulär,

Zink, Zn, ZnO, ZnS[4]), $ZnCl_2$ alle hexagonal,

so meint Herr Rinne, wenn ich ihn recht verstehe[5]), dass es eben das

[1]) F. Rinne, Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform. Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1894, I, 1—55. Die Arbeit ist im Vorhergehenden schon mehrfach citiert worden.

[2]) Isomorph gemischt in der regulären Zinkblende.

[3]) Labiles CuO von Becquerel.

[4]) Hexagonales ZnS (Wurtzit).

[5]) Obwohl Herr Rinne es selbst nicht ausdrücklich angiebt, ja sogar „sich theoretischer Erörterungen entschlagen möchte“ (l. c. S. 3), so wird von ihm doch, sowohl am Anfang (l. c. S. 2) als am Ende (l. c. S. 44) seiner Arbeit, behauptet, dass „die Krystallformen der Metalle sich bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wiederfinden“. Ich glaube also, dass diese Aus-

reguläre Eisen ist, welches in den drei Eisenverbindungen seinen regulären Einfluss ausübt. Gleiches gilt für das ebenfalls reguläre *Cu* und *Ag* und das hexagonale *Zn*.

Nach dieser Auffassung wären dies alles Beispiele der reinsten Morphotropie, indem hier ein allen Verbindungen gemeinschaftlicher chemischer Kern (also das Metall selbst) seine formbeeinflussende Kraft ausübt, mit vollkommener Nichtberücksichtigung der übrigen Elemente der Verbindungen, was ihre Zahl oder ihren Charakter betrifft[1]).

Hiergegen spricht nach meiner Ansicht, dass, um morphotropischen Einfluss auszuüben, der chemische Kern immer ziemlich gross und nicht aus einem Atom Metall, sondern aus mehreren, ja sogar ziemlich viel Atomen zusammengesetzt sein muss.

Jedoch abgesehen hiervon, braucht es nach dem in dem vorigen Teil meines Aufsatzes Gesagten wohl kaum noch eines Beweises, dass wir es hier fast ausschliesslich mit chemisch einfachen Verbindungen und mit dem regulären und hexagonalen Krystallsystem zu thun haben, so dass hier offenbar nur der Einfluss der krystallochemischen Einfachheit herrscht. Ob also die Verbindungen Cu_2O, CuO, CuS, Cu_2S, $CuCl$ Kupfer oder ein ganz anderes Metall enthalten, ist uns vollkommen einerlei: die einzige Ursache, weshalb sie regulär krystallisieren, ist, dass es einfache (zwei- bis dreiatomige) Verbindungen sind[2]).

Bei dieser Ansicht verschwindet auch unsere Verwunderung über die auffallende Ähnlichkeit zwischen einfachen Sulfiden und Oxyden, welche

drucksweise wohl kaum anders aufgefasst werden kann, als im oben angegebenen Sinne: Ebenso wie das schwere Blei sein hohes spezifisches Gewicht überführt in seine Verbindungen, überträgt das reguläre Kupfer seine Krystallform in seine Verbindungen. Ausdrücklich giebt Herr Rinne an (l. c. S. 3), dass Isomorphismus wegen der mangelnden chemischen Analogie ausgeschlossen ist. Nur ist es mit Hinsicht auf diese Äusserung störend, dass wiederholt (S. 5, 21, 22) Bor und Zinn, denen wohl jede chemische Analogie abgeht, für isomorph erklärt werden.

[1]) Herr Rinne nennt allerdings in seiner ganzen Arbeit das Wort „Morphotropie" nicht, obwohl es oft gebraucht wird in seiner früheren Arbeit: „Über morphotropische Beziehungen zwischen anorganischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen": Zeitschr. d. d. geolog. Gesellsch. **42**, 62. 1890. Es erinnert die Erscheinung einigermassen an den „Massenisomorphismus" Marignacs, welcher nach meiner Ansicht reine Morphotropie ist (siehe meine Bemerkung in Dieser Zeitschr. **6**, 202. 1890. Vergl. auch Arzruni l. c. 311). Neu ist die Ansicht insoweit nicht, als schon Breithaupt (Pogg. Ann. **69**, 430. 1846) meinte, dass bei dem rhombischen Schwefel und dem rhombischen Markasit die Formähnlichkeit beider dadurch verursacht wurde, dass sich die Form des *S* auf das schwefelreiche FeS_2 übertrug.

[2]) Auf diese Weise erklärt es sich auch, dass in diesen Reihen so oft sowohl reguläre als auch hexagonale Formen vorkommen, welche also nicht getrennt werden dürfen.

Herr Rinne früher der Morphotropie zuschrieb, während er zugleich eine Isodimorphie zwischen beiden annahm. Ich muss hier nochmals betonen, dass zwischen ZnO und ZnS (beide hexagonal), oder zwischen Cu_2O und Cu_2S (beide regulär), weder Isomorphie [1]) noch Morphotropie herrscht, sondern nur der Einfluss der krystallo-chemischen Einfachheit, und dass dies uns allen weiteren Grübelns nach anderen Gesetzmässigkeiten enthebt.

Auch gegen einige andere Äusserungen des Herrn Rinne muss ich Widerspruch erheben, wie z. B. gegen folgende:

„So entsteht aus der Vereinigung des für sich hexagonal bekannten Zinks und des für sich hexagonal bekannten Schwefels hexagonales Schwefelzink mit Winkeln, welche zu denen des Zinks und Schwefels in erkennbarer Beziehung stehen. Es lässt sich für den Unbefangenen schwer der Gedanke unterdrücken, dass die Formähnlichkeit der Komponenten in solchen Fällen eine Ursache war für die Formbeziehung des Produktes zu seinen Bestandteilen.“ (l. c. 53.)

Erstens was den hexagonalen Schwefel betrifft, kommt es mir sehr willkürlich vor, gerade diese ganz seltene und ungewöhnliche Schwefelmodifikation für das obenstehende Beispiel auszuwählen. Dasselbe gilt für das ZnS, wovon nicht die gewöhnliche reguläre Modifikation (Zinkblende), sondern die viel seltenere hexagonale (Wurtzit) gewählt wird. — Nach meiner Ansicht muss man gerade sehr befangen sein, um in jenem Beispiel nicht ein sehr forciertes „zur Übereinstimmung bringen“ zu erblicken [2]).

Dass solche Spekulationen nicht ohne Gefahr sind, ergiebt sich eben aus den Schlussfolgerungen, welche Herr Rinne aus dem angeführten Beispiel zieht (l. c. 53).

---

[1]) Noch niemals ist ein gutes Beispiel von Isomorphie zwischen Sauerstoff und Schwefel angeführt. Beide Elemente sind, obwohl gleichwertig, nicht isomorph in ihren Verbindungen; wie denn auch schon die starke Neigung zwischen O und S, um sich in mehreren Verhältnissen zu verbinden, jede isomorphe Mischung unmöglich machen würde. — [Schon früher (Diese Ztschr. **10**, 549. 1892) ist darauf hingewiesen, wie auch zwischen Oxysalzen und Sulfosalzen zwar intermediäre Verbindungen, die Oxysulfosalze, jedoch keine isomorphen Mischungen vorkommen.]

[2]) Es ist nicht sehr schwer, auf ähnliche Weise krystallographische Übereinstimmungen zwischen einer Verbindung und seinen beiden Komponenten aufzufinden. Mit einigem Suchen wird man bald fertig. Besonders im regulären System hat man mehrere Beispiele. Eins, das mir gerade einfällt, ist folgendes: $NaClO_3$ bildet reguläre Würfel, $NaCl$ ebenfalls. Der Sauerstoff ist zwar noch nicht im festen Zustande krystallographisch bekannt, weil es aber ein Element ist, ist das reguläre System gar nicht unwahrscheinlich. Man kann jedoch nicht im Ernste meinen, dass die Verbindung $NaClO_3$ deshalb regulär ist, weil beide Komponenten es sind. Selbstverständlich herrscht hier nur der Zufall. Sucht man einige

„Dabei würde der Vorgang der chemischen Vereinigung viel Ähnlichkeit haben mit dem, welchen man sich als isomorphe Mischung zweier Körper vorstellt. Wenn man hexagonales Zink und metallischen Schwefel in isomorpher Mischung vereinigen könnte und eine der Form des Zinks oder Schwefels ähnliche zu Tage träte, würde man nichts Auffälliges in diesen Thatsachen finden. Es ist nun aber ersichtlich, wie beide Vorgänge der chemischen Vereinigung und isomorphen Mischung durch obige Schlussfolgerung genähert werden, und zwar würde, da man in Schwefelzink sicherlich eine chemische Vereinigung vor sich hat, der Vorgang der isomorphen Mischung dem festen Punkte der chemischen Vereinigung näher gerückt und gleichfalls mehr als chemischer Vorgang, denn als mechanische Aneinanderlagerung ähnlicher Teile erscheinen."

Man muss wirklich staunen, wenn man nach allem, was über Isomorphismus geschrieben und bekannt ist, wiederum eine solche Ansicht verteidigen hört. Eine Widerlegung derselben, welche man als einen schon lange überwundenen Standpunkt betrachten konnte, kommt mir fast überflüssig vor, und weiss ich nicht, ob sie noch wirklich Anhänger zählt.

Zwei Dinge, wie Mischungen und Verbindungen, die man nicht scharf genug auseinander halten kann und auf deren strenger Trennung der einzig mögliche Fortschritt und die gesunde Weiterentwicklung der Isomorphie beruht, werden hier wiederum auf Grund eines stark forcierten Beispiels „genähert".

Auf diese Weise kommen wir nicht viel weiter, sondern werden uns ewig im Kreise herumdrehen.

Solche Ansichten sind nur Folge des Vergleichens der Krystallformen der reinen Endglieder, welche nur zu zahllosen, meistens vollkommen nutzlosen und irrtümlichen Spekulationen über mögliche „Gesetzmässig-

Zeit unter den bekannten regulären chemischen Verbindungen, so findet man bald einige Beispiele, dass sowohl Doppelsalz als das eine oder die beiden einfachen Salze regulär sind (z. B. KCy und K_2HgCy_4 oder KJ, SnJ_4 und K_2SnJ_6 u. s. w.), besonders gelingt dies, wenn man sich nicht auf die stabilen Modifikationen beschränkt, sondern auch die labilen zu dem gewünschten Zwecke gebraucht. Solche Übereinstimmungen haben nach meiner Ansicht wenig Wert. Führt man nur ein einziges Beispiel an, so imponiert es vielleicht und will man immer nach einer versteckten Ursache für solche Gesetzmässigkeiten suchen; sobald man es mit mehreren vergleicht, erblickt man sofort klar, dass es entweder sehr forciert ist (wie das von ZnS), oder nur auf Zufall beruht. Es ist eben der Zweck dieser Zeilen, vor solchen nur gar zu leichten und nach meiner Ansicht vollkommen nutzlosen, ja gefährlichen Spekulationen zu warnen. Mit Rücksicht darauf könnte man sich fast den etwas paradoxen Ausspruch erlauben, dass bei krystallo-chemischen Betrachtungen die gar zu grosse Leichtigkeit eben die Ursache der Schwierigkeit ist.

keiten“ Veranlassung giebt, eines Verfahrens, welches nunmehr hoffentlich endlich durch das Studium der zwischen den Endgliedern liegenden Mischungen (resp. Verbindungen) und die Konstatierung des Auftretens resp. Fehlens der Kontinuität und Additivität der physikalischen Eigenschaften derselben ersetzt worden ist.

Nach einem nach meiner Ansicht leicht zu widerlegenden Hinweis auf die triklinen Feldspate[1]) schliesst Herr Rinne mit der Bemerkung, dass auch Herr Fock die Berechtigung einer Ansicht erkennt, „wonach bei isomorphen Mischungen ein chemischer Prozess vor sich geht; vor allem wohl der Umstand, dass nicht selten isomorphe Mischungen, wie Rammelsberg darlegte, nach festen Verhältnissen stattfinden (auf die Berechtigung dieser Ansicht hindeutet)“.

Auch auf S. 33 wird nochmals die Rammelsbergsche Ansicht erwähnt.

Bei allem Respekt und aller Pietät für den hochbejahrten Nestor der Krystallchemie, glaube ich doch ganz entschieden, dass er hierin nicht das Richtige getroffen hat[2]). Abgesehen von dem für den Geist vollkommen Unbegreiflichen, dass isomorphe Gemische, die sich ja stetig ändern können in der Zusammensetzung (was am überzeugendsten durch die zarten und kontinuierlichen Farbenübergänge in den Mischkrystallen

---

[1]) Siehe hinten, Seite 47.

[2]) Die betreffenden Untersuchungen Rammelsbergs finden sich in Pogg. Ann. **91**, 321. 1854. Er untersucht nur Fälle, wo echte Isomorphie (Zinksulfat und Mangansulfat) oder Isodimorphie (Ferrosulfat und Mangansulfat) auftritt, also chemisch analoge Salze. Doppelsalzbildung wie z. B. zwischen K_2SO_4 und Na_2SO_4 ist also vollständig ausgeschlossen. Die Versuche zeigen nach meiner Ansicht genügend, dass keine einfache Proportionen auftreten. Rammelsberg will dennoch die Abweichungen der mangelhaften Homogenität der untersuchten Mischkrystalle zuschreiben und behauptet (l. c. 330), dass „die Versuche zeigen, dass das Verhältnis der isomorphen Substanzen in der Mischung sehr oft ein stöchiometrisch einfaches ist“. — Rammelsberg hat diese Ansicht niemals öffentlich wiederrufen; ob er sie später als richtig betrachtet hat, mag bezweifelt werden. In der Zusammenstellung der isomorphen Mischungen der Sulfate der Magnesiumreihe in seiner Krystallographischen Chemie **1**, 434. 1881 macht es vielmehr den Eindruck, dass keine bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse obwalten, sondern allerlei Mischungen zu stande kommen können. — Vohl (Lieb. Ann. **94**, 57. 1855) hat auch Doppelsalze zwischen den Sulfaten der Zinkgruppe beschrieben. Dies wurde jedoch von Aston und Pickering (Journ. chem. soc. 1876, S. 123) vollständig widerlegt, indem sie zeigten, dass die Vohlschen Doppelsulfate nur gewöhnliche isomorphe Mischungen sind und keine einfachen Verhältnisse bilden. Dies wurde auch von J. M. Thomson (Brit. Assoc. Rep. 1877, 209) bestätigt. — Eine derartige absichtliche Widerlegung war um so mehr nötig, als die Vohlschen Resultate leider in alle chemische Lehrbücher übergegangen sind (z. B. Graham-Otto und Gmelin-Kraut und sogar wiederum in die jüngste Anorganische Chemie von Dammer). Man

farbloser und farbiger Verbindungen bewiesen wird), feste Verhältnisse bilden, kann man doch gerade an den Rammelsbergschen Beispielen bestimmt nachweisen, dass hierbei Zufall oder Irrtum geherrscht haben muss. Dass ich mich auch mit den eben erwähnten Fockschen Ansichten, die vollkommen von den (im allgemeinen doch ganz richtigen) jetzt herrschenden Meinungen abweichen, nicht einverstanden erklären kann, brauche ich wohl kaum zu betonen [1]).

Schliesslich muss ich Herrn Rinne die Berechtigung des Zusammenfügens chemisch vollkommen abweichender Substanzen bestreiten, wie z. B. von Arsen, Magnesium und Iridosmium, auf Grund der Übereinstimmung des Winkels $oR:R$ (l. c. S. 5), oder wie von Eisenglanz und metallischem Zink (S. 16), von Chrysoberyll (BeO, Al_2O_3) und metallischem Beryllium (S. 18), von Zinn und Hausmannit (Mn_3O_4) (S. 21), von Zinkoxyd, Tridymit (SiO_2) und Chrysoberyll (S. 26), von Quarz, Eisenglanz, Iridosmium, Beryllium und Eis (S. 28), von Zinn und Valentinit, (Sb_2O_3), (S. 30), von Schwefel, Markasit und Arsenkies (S. 36), von Kupferkies und Rutil (S. 49), von Bleioxyd und Antimonglanz (S. 50).

Was nutzen uns alle diese „Übereinstimmungen"?

Sie geben uns höchstens nur Veranlassung zu der oft berührten Frage: „Giebt's unter den Krystallgestalten der Körper einige besonders bevorzugte?" [2]).

Denkt man sich z. B. alle bekannten hexagonalen Körper nach dem Axenverhältnis $a:c$ geordnet, so dass die Hauptaxe alle Werte von 0 bis sehr gross bekommt, so fragt es sich, ob man dann alle möglichen

---

konnte die frühere Rammelsbergsche Ansicht schon selbstverständlich als nicht richtig betrachten, als sie wiederum in Focks Chemischer Krystallographie, S. 73 (1888), auftaucht und jetzt (1894) wiederum in der Rinneschen Arbeit. Auch Schrauf (N. Jahrb. f. Mineral. 1886, **1**, 234, Ref. Zeitschr. f. Krystall. **13**, 319) hat sie benutzt. Irrtümer haben ein zähes Leben!

[1]) Sie finden sich in Focks Einleitung zur chem. Kryst. 1888, S. 73. Auch deren sogenannte „Begründung" mittels Herbeiholung der Flüssigkeitsmolekeln ist mir vollständig unklar. Ebensowenig kann ich seine aus dem Mischungsverhältnisse der Hyposulfate abgeleitete Ansicht eines „Überganges zwischen Doppelsalzen und isomorphen Mischungen" (l. c. S. 81) teilen.

[2]) Der erste (unter den neueren Forscher), welcher dieses Problem behandelte, war bekanntlich Mallard (Sur la quasi-identité vraisemblable de l'arrangement moléculaire dans toutes les substances cristallisées. Bull. soc. min **7**, 349, 1884), welcher zu beweisen versuchte, dass alle krystallinischen Körper auf das Axenverhältnis des Würfels zurückzuführen sind und folglich ein „réseau quasi-cubique" besitzen, ein Resultat, welches er nur durch die willkürliche und unwissenschaftliche Methode des Multiplizierens der Axenverhältnisse mit mehr oder weniger

Werte, und diese ziemlich gleichmässig verteilt, zwischen diesen Extremen antrifft, oder ob man deutlich einige besonders bevorzugte Axenverhältnisse hat? Oder besser, man benutzt nicht die oft ziemlich willkürlich gewählten Axenverhältnisse, sondern nur wirklich gemessene Winkel, wie den Rhomboëderwinkel, oder den Winkel $oR:R$. Die Frage ist nicht leicht zu lösen[1]) und kann eigentlich nur statistisch gelöst werden, wenn man über eine genügend zahlreiche Menge Beispiele verfügt[2]).

Rinne verteilt z. B. seine hexagonalen Körper in drei verschiedene Typen: der Magnesiumtypus $oR:R = 117°$ bis $119°$, der Arsentypus $oR:R = 119\frac{1}{2}°$ bis $123\frac{1}{2}°$, der Quarztypus $oR:R = 127°$ bis $129°$. — Die beiden ersten Typen gehen fast ohne Unterbrechung ineinander über; zwischen den beiden letzteren ist zwar eine deutliche Lücke von ca. $4°$, vergleicht man jedoch die Polkantenwinkel der Rhomboëder beider Gruppen, dann findet man wiederum zahlreiche Übergänge von $85°$ bis $95°$ (also in der Nähe von $90°$). Ob also die Typen von Rinne auf wirklich existierenden Unterschieden beruhen, muss ich bezweifeln und ebenfalls, ob der Vorschlag, hierfür die Bezeichnung „Isotypie" einzuführen, empfehlenswert sei, abgesehen davon, dass mir eine Vermehrung der schon übergrossen Zahl Namen für Begriffe oder Nüancen von Begriffen in der Krystallochemie nicht wünschenswert erscheint.

---

einfachen Faktoren erhielt, und das deshalb auch keinen wesentlichen Wert besitzt, wie solches in einem ausgezeichneten Referat von O. Mügge (Neue Jahrb. 1886, **2**, 214) klar nachgewiesen wurde. — Rinne giebt in seinen Betrachtungen deshalb auch sehr richtig neben dem Axenverhältnis noch die Krystallwinkel an, so dass man unabhängig urteilen kann.

[1]) Ich bin weit entfernt, die Frage bestimmt für alle Fälle zu verneinen und glaube z. B. entschieden, dass dem Würfel nahe kommende Rhomboëder (also mit Polkantenwinkeln von ungefähr $90°$) sehr oft vorkommen, wie ich schon früher (diese Zeitschr. **9**, 401) hervorhob. (Andere deutlich bevorzugten Rhomboëder habe ich jedoch bis jetzt nicht finden können.) Ebenso stehen die Prismenwinkel rhombischer und monokliner Krystalle bekanntlich oft dicht bei $120°$ (pseudohexagonal) und $90°$ (pseudoquadratisch).

[2]) Es wäre sehr zu wünschen, dass derartige Zusammenstellungen der krystallisierten Körper nach ihren Krystallsystemen geordnet in den krystallochemischen Tabellen aufgenommen würden (also ähnlich wie in den Tabellen von Fuchs für die Mineralien). Wir bekommen in solche Fragen immer nur Licht, wenn wir alle bekannten Körper überblicken und nicht bloss einige besonders günstig ausgewählte Beispiele. Der statistische Weg ist hier nach meiner Ansicht der einzig richtige und überzeugende. Auch auf das Wünschenswerte in solchen Tabellen, nicht wie in der Fockschen nur das Axenverhältnis, welches immer mehr oder weniger willkürlich gewählt ist, sondern auch wie in den Fuchsschen Tabellen die gemessenen Krystallwinkel anzugeben, möge nochmals hingewiesen sein.

Man würde nach meiner Ansicht ebenso gut die chemischen Verbindungen nach der Farbe klassifizieren und z. B. alle blauen Körper auf einen blauen Typus, alle roten auf einen roten Typus etc. zurückführen können. Man würde dadurch die chemisch abweichendsten Substanzen vereinigt bekommen, wie z. B. Berliner Blau, Indigo, Ultramarin, Kupfervitriol, Kobaltsilikat u. s. w. Keinem Forscher wird es einfallen, bei diesen Körpern „Gesetzmässigkeiten" zwischen der blauen Farbe und der chemischen Zusammensetzung zu suchen. Hier herrscht offenbar nur der Zufall. Ebensowenig wie es einen Zweck hat, die „gleichfarbigen" Körper in Gruppen zu vereinigen, ist es auch bei „gleichwinkligen" Körpern[1]) nutzlos.

Der Zufall ist nicht bloss nicht wegzuleugnen bei krystallochemischen Betrachtungen, sondern bildet einen ganz mächtigen Faktor hierbei, der noch viel zu viel unterschätzt wird. Bei dem regulären System giebt man dies gewöhnlich gern zu (z. B. dass Alaun und Spinell beide reguläre Oktaëder bilden, hält jeder für Zufall), in den anderen Systemen jedoch will man immer dem Zufall entweichen[2]). Denkt man jedoch bei diesen anderen Systemen die Axenverhältnisse innerhalb der bis jetzt beobachteten Extreme auf eine beschränkte Zahl, z. B. 5 bis 6, Gruppen verteilt, wie $a:c = 1:0{\cdot}5$ bis $1:0{\cdot}7$, $1:0{\cdot}7$ bis $1:0{,}9$, etc. bis $1:1{\cdot}7$[3]), so bekommt man immerhin noch eine sehr beschränkte Zahl Gruppen oder Typen, in welche man die fast unendliche Zahl der chemischen Verbindungen ordnen kann, so dass es unvermeidlich ist, dass chemisch vollkommen abweichende Körper zusammen in eine Gruppe kommen. Es ist jedem auf den ersten Blick deutlich, wie stark hier der Zufall herrschen muss.

Nach meiner Ansicht sind alle die von Rinne nachgewiesenen Formähnlichkeiten, insoweit die Verbindungen weniger als vier Atome enthalten und regulär oder hexagonal krystallisieren, auf das Gesetz der

---

[1]) Das Wort „Zufall" ist natürlich nicht so aufzufassen, dass es hier keine gemeinschaftliche Ursache giebt für die Formanalogie. Eine solche wird selbstverständlich existieren, ebenso wie für die gemeinschaftliche Farbe der blauen Verbindungen, aber der gesunde Verstand sagt sofort, dass an das Auffinden eines Kausalnexus zwischen dieser Ursache und der chemischen Zusammensetzung mit unsern jetzigen Kenntnissen auch nicht im entferntesten zu denken ist, und dass ein weiteres Grübeln darüber vollkommen zwecklos ist.

[2]) Herr Rinne behauptet z. B. S. 36: „Die Ähnlichkeit der Stammpyramiden von Markasit und Schwefel ist so gross, dass man nicht gern den „Zufall" zur Erklärung in Anspruch nehmen möchte." Nach meiner Ansicht herrscht hier ganz entschieden nur der Zufall.

[3]) Oder was — wie gesagt — besser ist, man gruppiert nach den steigenden Krystallwinkeln.

krystallochemischen Einfachheit zurückzuführen, bei den komplizierteren Verbindungen und in den anderen Systemen krystallisierenden herrscht nach meiner Ansicht nur der Zufall[1]).

Dies wird u. a. sofort deutlich, wenn wir die Gruppe der Hydroxyde betrachten. Diese sind, weil die Metalle derselben zwei- und mehrwertig sind, natürlich mehr als dreiwertig und können dem Gesetze der krystallochemischen Einfachheit nicht mehr gehorchen. Das reguläre System fehlt denn auch vollständig. Die krystallographisch bekannten Hydroxyde (MgH_2O_2, MnH_2O_2, ZnH_2O_2, CdH_2O_2, CoH_2O_2, $AlHO_2$, $FeHO_2$, $MnHO_2$, AlH_3O_3) sind hexagonal, rhombisch und monoklin, Ich glaube kaum, dass jemals ein reguläres Hydroxyd entdeckt werden wird[2]).

Dass ich die Rinnesche Arbeit[3]) hier gerade etwas ausführlicher besprochen habe, mag seinen Grund darin finden, dass ich eine Behandlung krystallochemischer Probleme auf die darin befolgte Art und Weise als unfruchtbar betrachte und andere Forscher davon abhalten möchte, auf diesem Wege fortzugehen.

XXIV.

Nachtrag zum Abschnitt XXII.[4])

In einer der jüngsten Lieferungen der Wied. Ann.[5]) hat O. Lehmann wiederum einen Artikel über künstliche Färbung von Krystallen publiziert und hierin mit seiner bekannten Produktivität und seinem Geschick im Experimentieren zahlreiche Fälle von inniger Mischung krystalli-

---

[1]) Natürlich wird hier abgesehen von den einzelnen Fällen, wo echter Isomorphismus herrscht, wie z. B. zwischen AsJ_3 und SbJ_3, oder $HgCl$ und HgJ. Die Rolle, welche die Morphotropie hier spielt, ist dagegen noch sehr unklar, wenn sie überhaupt eine Rolle spielt. Ich neige mehr und mehr zu der Ansicht, dass diese Erscheinung erst bei einer gewissen chemischen Komplikation auftritt, wenigstens erst dann deutlich als solche erkennbar ist.

[2]) Die Formübereinstimmung zwischen dem Brucit und dem hexagonalen Schwefel, welche Herr Rinne (l. c. 38) angiebt, kommt mir wiederum vollkommen als Zufall vor.

[3]) Gern will ich jedoch gestehen, dass diese Arbeit übrigens wegen der Zahl der angeführten Thatsachen und des sorgfältigen Litteraturnachweises recht verdienstlich ist. Als eine interessante, von Rinne wohl zuerst betonte Merkwürdigkeit mag hier wohl das starke Vorhandensein der positiven Doppelbrechung unter den von ihm angeführten Mineralien auffallen.

[4]) Diese Zeitschr. **12**, 600—622. 1893.

[5]) Ann. d. Phys. und Chem. **51**, 47. 1894

nischer organischer Körper mit Anilin- und anderen Farbstoffen gegeben, welche Versuche sich ganz an seine früheren[1]) anschliessen, welche ich in meiner vorigen Abhandlung erwähnt habe[2]).

Für die Kenntnis der Mischungserscheinungen ist die Vermehrung dieser Färbungsversuche jedenfalls sehr wichtig, nur kann ich mich durchaus nicht mit der Ansicht des Verfassers, dass die Aufnahme von Anilinfarbstoffen in chemisch vollkommen abweichenden Krystallen ein der Bildung echter isomorpher Mischkrystalle analoges Phänomen sei, einverstanden erklären und wiederhole nochmals, was ich schon früher behauptete, dass die anomalen Mischungen ganz andere Erscheinungen sind als die echt isomorphen und auch ganz anders erklärt werden sollen.

Ich versuchte[3]) eine solche Erklärung einer von der der gewöhnlichen Krystalle abweichenden Struktur, indem ich annahm, dass hier nicht, um bei dem bekannten Bild einer Backsteinmauer zu bleiben, die einzelnen Backsteine durch andere gleicher Grösse, doch abweichender Farbe, Dichte etc. ersetzt werden (wie es wahrscheinlich bei isomorphen Mischungen der Fall ist), sondern dass hier Hohlräume zwischen den einzelnen Backsteinen (Krystallmolekülen) bestehen[4]), welche sich mit allerlei Stoffen füllen können, Stoffen, welche natürlich weder mit dem

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 543. 1891.

[2]) l. c. 609, 610. Auffallend ist, wie leicht diese Färbungen bei organischen und wie selten sie (wie ich zeigte) bei anorganischen Körpern gelingen. Es würde uns dies fast auf den Gedanken bringen, ob vielleicht die organischen Körper eine von den anorganischen abweichende krystallinische Struktur besitzen könnten.

[3]) l. c. 622.

[4]) Die Annahme derartiger intramolekularer Zwischenräume im Krystallgebäude ist, obwohl auf andere Weise und für andere Zwecke, auch schon von Mallard (Ann. d. Min. **10**, 60. 1876) gemacht worden, welcher Forscher zur Erklärung des Dimorphismus und der optischen Anomalien annahm, dass die Krystalle aus Teilchen niederer Symmetrie aufgebaut sind, welche bei ihrer Zusammenfügung zu den höher symmetrischen Krystallen unausgefüllte kleine Hohlräume zwischen sich lassen [siehe auch Arzruni, Phys. Ch. d. Kryst. S. 302, und die jüngste Arbeit Wyrouboffs (Ann. d. Chim. et de Phys. 1894, 1—90)]. Ob diese Teilchen niederer Symmetrie identisch sind mit den Krystallmolekülen (d. h. die kleinsten existenzfähigen krystallinischen Partikel), oder (was nach meiner Ansicht wahrscheinlicher) grössere Komplexe derselben darstellen (beim Quarz und Amethyst sind die optisch-zweiaxigen Teile oft schon mikroskopisch erkennbar), ist eine ziemlich diskutable Frage, welche jedoch hier von untergeordnetem Interesse ist. Die Hauptfrage ist hier: können Krystalle intramolekulare Hohlräume besitzen, oder ist ihre Raumerfüllung immer eine kontinuierliche? Vergleiche auch die für diesen Gegenstand wichtige Arbeit von F. Becke (Lotos **14**, 1—18. 1894), wo sogar auf eine verschiedene Verteilung des Farbstoffes beim brasilianischen „Amethyst" (die positiven Rhomboëderflächen und ihre „Anwachskegel" dunkeler violett als

Hauptkrystall noch unter sich selbst die chemische Analogie zu zeigen brauchen, welche für isomorphe Körper eine so notwendige Bedingung ist.

Ich will gern gestehen, dass dies nur ein Versuch zur Erklärung ist, welchen ich gern für einen besseren fallen lassen werde. Man kann z. B. auch annehmen, dass bei isomorphen Mischungen die innige Mischung erst zwischen den Krystallmolekülen zustande kommt (wie ich früher angab l. c. 620), bei den abnormalen Mischungen jedoch schon zwischen den chemischen Molekülen stattfindet, so dass hier das Krystallmolekül schon gemischt ist, ehe es den Krystall bildet. Hierbei würde, weil die chemischen Moleküle nicht facettiert sind wie die Krystallmoleküle, die Aufnahme chemisch nicht analoger Stoffe auch möglich sein.

Ob diese Erklärung Vorzüge besitzt vor der der intramolekularen Hohlräume, kommt mir fraglich vor. Die eben erwähnte Farbstoffverteilung nach Krystallflächen beim Amethyst spricht viel mehr für die Hohlraumhypothese.

Welche Erklärung man auch annehmen will, eines steht nach meiner Ansicht fest, dass man die isomorphen Mischungen ganz anders erklären muss als die abnormalen. Ich stehe also hier auf einem ganz anderen Standpunkt als Lehmann, welcher beide für ähnliche Dinge hält und sie sogar mit Flüssigkeitsgemischen vergleicht (l. c. 50), was, wie ich früher betonte (l. c. 621, Anm. 1), eigentlich nur für amorphe Mischungen erlaubt ist.

Vollkommen bestreiten muss ich den von Lehmann (l. c. 50) angeführten Grund, dass seine sogenannten krystallinischen Flüssigkeiten oder flüssigen Krystalle die Kluft ausfüllen sollen zwischen Flüssigkeiten und Krystallen. Ich glaube überhaupt nicht, dass die Bezeichnung zutreffend ist. Dass die von Lehmann[1]) entdeckten Flüssigkeiten doppelbrechend sind, hieran ist nach seinen Beschreibungen und Abbildungen nicht zu zweifeln, aber zu einem Krystall ist doch noch mehr nötig; vor allem die Fähigkeit sich zu facettieren, d. h. sich mit ebenen Flächen zu versehen. Diese Eigenschaft ist nach meiner Ansicht die charakteristischste Äusserung der inneren regelmässigen Struktur der krystallinischen Körper und bei weitem wichtiger als die Doppelbrechung,

---

die negativen) aufmerksam gemacht wird (l. c. S. 6), [welche Erscheinung auch schon Mallard in seinem Traité de Cristallographie **2**, 316, 1884 erwähnt (rechtsdrehende Partien eines Amethystquerschnitts farblos, linksdrehende violett)] und auf die Wichtigkeit der Ätzfiguren für derartige Probleme gewiesen wird.

[1]) Wied. Ann. **40**, 401. 1890. Die betreffenden Flüssigkeiten sind Cholesterylbenzoat, Azoxyphenetol, Azoxyanisol etc. Sie zeigen Polarisationserscheinungen, Dichroismus, ja sogar Felderteilung.

welche uns nicht nur bei regulären Krystallen im Stiche lässt, sondern ganz leicht bei amorphen Körpern (gepresstes Glas, gespannte Gelatine, tierische Membrane etc.) auftritt. — Das Auftreten einer gemeinschaftlichen Eigenschaft, wie die Doppelbrechung, giebt durchaus kein Recht zur Identifizierung zweier grundverschiedenen Dinge [1]).

Die amorphen Körper sind durch eine bis jetzt nicht ausgefüllte Kluft von den krystallinischen getrennt, sie stehen den flüssigen viel näher als den krystallinischen, man möchte sie fast „feste Flüssigkeiten" nennen. Ein krystallinischer Körper dagegen ist immer ein „Gebäude" [2]).

Als wichtig entnehme ich noch aus der Lehmannschen Arbeit (S. 65) die Ambronnschen Versuche [3]) des orientierten Auskrystallisierens von Anilinfarbstoffen (Congorot, Methylenblau) auf frisch gespaltene Gips- und Kalkspatstücken, was fast noch ein stärkerer Beweis ist als die bekannten Frankenheimschen Versuche (Jodkalium auf Glimmer,

---

[1]) Die „doppelbrechenden Flüssigkeiten" Lehmanns fallen vielleicht in die Kategorie der stark doppelbrechenden Haare, Wollfasern etc., welche jeder wohl schon unter dem Mikroskop (entweder zufällig oder absichtlich) beobachtet hat und welche oft kräftig zwischen gekreuzten Nicols polarisieren, demungeachtet amorph, d. h. nicht krystallinisch sind und nur inneren Spannungen ihre Doppelbrechung zu verdanken haben. — Jedoch möchten sie auch, wie Lehmann behauptet, hiermit nicht zu vereinigen sein, und die Doppelbrechung der Flüssigkeiten anders erklärt werden müssen, so kann dennoch ein flüssiger Körper, niemals „krystallinisch" sein, ebensowenig wie eine amorphe Substanz. Man kann amorphe Körper, z. B. Glas oder Gelatine, drücken so viel man will, niemals werden Krystallflächen zum Vorschein kommen, niemals wird die Struktur krystallinisch werden. — Erst recht sonderbar klingt der Ausdruck „reguläre Flüssigkeiten", wie Lehmann die gewöhnlichen, nicht doppelbrechenden Flüssigkeiten nennt (l. c. 405).

[2]) Ja, ich möchte fast so weit gehen, den amorphen Zustand einen besonderen Aggregatzustand zu nennen, indem der gasförmige, der flüssige und der amorphe Zustand nicht bloss die gemeinschaftliche Eigenschaft der regellosen Struktur besitzt, sondern auch kontinuierliche Übergänge in einander aufweisen (als der der beiden letzten ist der zähe Zustand des halbgeschmolzenen Glases, des Schwefels etc. zu betrachten, ebenfalls die Gallerte). Von diesen drei scharf getrennt und keinen Übergang zu ihnen zeigend ist der krystallinische Zustand, welcher immer regelmässigen Aufbau zeigt, welcher sich äussert in den facettierten Umrissen. Auch die Moleküle der Krystalle sind ganz abweichend von denen der drei anderen Zuständen. Überhaupt ist nach meiner Ansicht der amorphe Zustand von der äussersten Wichtigkeit für die physikalische Chemie, was bis jetzt durchaus nicht genug eingesehen wird.

[3]) Berichte d. d. botan. Gesellsch. 8, 114. 1889.

Salpeter auf Gips) für die Thatsache, dass ein solches orientiertes Absetzen keinen Schluss erlaubt auf Isomorphismus, wie früher so oft geschehen ist.

Merkwürdig ist auch die von Ambronn[1]) nachgewiesene Farbstoffaufnahme (Congorot) von Rohrzucker, welcher hierdurch pleochroïtische Krystalle liefert. Als weiteren Beleg für die Fähigkeit der Farbstoffaufnahme der Saccharose möchte ich den allbekannten braunen oder schwarzen Kandis erwähnen. Auch dieser zeigt in dünnen Schliffen unter dem Mikroskop betrachtet den braunen Farbstoff stellenweise dilut verteilt. Auch de Senarmont erwähnt, wie ich früher angab[2]), Rohrzucker unter den wenigen Substanzen, welche Farbholzextrakte aufnehmen.

Wichtig sind auch noch die von Lehmann (l. c. 51) citierten Färbungen von Ammoniumphosphat mit Hämatoxylin (v. Seherr-Toss) und von Calciumoxalat mit Eosin (Kny).

Die Ansicht Lehmanns (l. c. 65), dass die Farbstoffabsorption durch tierische Kohle und andere fein zerteilte oder poröse Körper identisch ist mit der innigen Mischung von Farbstoffen in Krystallen oder Gallerte, kann ich nicht teilen. Ersteres halte ich für eine Art „Oberflächenattraktion“ und nicht für eine Mischungserscheinung.

Der klassische Senarmontsche Versuch (die Färbung des $SrN_2O_6 + 4\,Aq$ mit ammoniakalischem Campècheholzextrakt) ist neuerdings von Pelikan[3]) wiederholt worden. Dieser Forscher bekam jedoch keine gleichmässig rotgefärbten Krystalle, sondern eine sehr auffallende Verteilung des Farbstoffes im Krystall, so dass die bekannten Sanduhrformen entstanden. Einige Teile der Krystalle waren intensiv rot gefärbt, andere blieben vollkommen farblos. Auch diese Erscheinung zeigt wiederum, wie verschieden die Farbstoffaufnahme von echter isomorpher Mischung ist.

Eine ganz besondere Wichtigkeit haben die „sanduhrförmig gebauten Krystalle“ gewonnen durch die Blumrichschen Untersuchungen[4]) an den sanduhrförmig gebauten Augiten, deren Sektoren, wie schon längst bekannt, nicht gleichmässig auslöschen. Im Gegensatz zu Rosenbusch[5]),

[1]) l. c. **7**, 113. 1889; Lehmann, l. c. 51.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 607. 1893.

[3]) Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen **13**, 258. 1893. — Der Pelikansche Versuch hat deshalb noch besondere Bedeutung, weil nach Lehmann (l. c. 51) der Senarmontsche Versuch so äusserst schwierig zu wiederholen ist.

[4]) Tschermaks Miner. und petrogr. Mitt. **13**, 239. 1893.

[5]) Mikrosk. Physiogr. d. Mineralien 3. Aufl. **1**, 514. 1892.

welcher diese Gebilde als spätere Ausfüllung hohler Krystalltrichter mit chemisch etwas abweichender Substanz betrachtet, will Blumrich im Anschluss an Brögger[1]) und Becke[2]) eher eine gleichzeitige Bildung der chemisch abweichenden Teile annehmen und behauptet am Schlusse seiner Arbeit (l. c. 254): „Die Sanduhrform kommt dadurch zustande, dass krystallographisch verschiedene Flächen während des Wachstumes des Krystalles chemisch verschiedene Substanz zur Anlagerung bringen.“ Sollte sich diese in der betreffenden Arbeit sehr gut begründete Ansicht durch spätere Beobachtungen bestätigen, so wäre sie jedenfalls äusserst wichtig und könnte unsere jetzigen Ansichten über Krystallisation bedeutend modifizieren. Vielleicht kann die Thatsache, dass die verschiedenen Flächen eines Krystalles eine verschiedene chemische Wahl haben, beeinflussend wirken auf das Studium der Habitusänderung der Krystalle durch fremde Körper in der Lösung[3]). Jedenfalls scheint es mir nötig, fortan dem Auftreten der Sanduhrformen, welche wohl mit der zahlreiche Male bei mikroskopischen Krystallisationen beobachteten Sektorenbildung[4]) zusammenhängen wird, eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken[5]).

Auch eine Undeutlichkeit im Ausdruck in meinem vorigen Aufsatze (l. c. 606) möge hier verbessert werden: Die sicilianischen Cölestinkrystalle von Girgenti und anderen Orten, deren Stufen bekanntlich so reich an

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. **16**, 155, 307, 327. 1890. [2]) Lotos **14**, 1—18. 1894.

[3]) Auf eine eben angefangene Reihe krystallogenetischer Beobachtungen des bekannten Krystallographen G. Wulff in Schwerin (Ber. d. Berl. Akad. Dezember 1893), welcher durch seine früheren Untersuchungen und seine jetzige für Krystallisationen im grossen Massstabe (Krystallkeller etc.) besonders eingerichtete Anstalt als besonders befähigt zu betrachten ist, die ersten Anfänge zu einer wissenschaftlichen Behandlung der Krystallzucht zu machen, möge hier aufmerksam gemacht sein. — Genannter Forscher hatte die Güte, sich an meine allerdings nur in kleinerem Massstabe ausgeführten Versuche (diese Zeitschr. **9**, 292—322) anzuschliessen und die regulären Alkalihalogenide und ihre Formbeeinflussung durch fremde Substanzen in Angriff zu nehmen.

[4]) Siehe auch Lehmann, l. c. 73.

[5]) Vorläufig scheint es mir jedoch, als ob die Bildung chemisch verschiedener Sektoren im Krystall immerhin Ausnahme bleiben wird. Ja, sogar für die Pyroxenen selbst scheint dies zu gelten. Ich habe in mehreren tausend Augiten der zahlreichen von mir durchsehenen Sammlungen von Gesteinsdünnschliffen die Sanduhrform nur verhältnissmässig selten angetroffen. Regel ist also, dass die Augite einheitlich gebildet sind, ein Ergebnis, das wohl von jedem mikroskopierenden Petrographen bestätigt werden wird. Es scheinen also sicher noch besondere uns noch unbekannte Umstände zu herrschen, welche zu der Sanduhrbildung Veranlassung geben.

gelbem Schwefel sind, sind eben farblos oder höchstens äusserst blassblau gefärbt; die kobaltblauen kommen besonders schön in Ungarn (Leogang und Herrengrund) vor. Sie sind also durchaus nicht gebunden an Schwefel. Dagegen trifft man sie mehrmals bei organischen Resten an, z. B. in Petrefakten, wie in den Kammern der Ammoniten des schwäbischen Jura[1]). Auch dies spricht alles für die Annahme organischer Substanz als färbenden Prinzips und gegen die Muthmannsche Erklärung des „schwarzen Schwefels" als solches, welche Ansicht schon an und für sich sehr unwahrscheinlich ist, weil der schwarze *S* in der Glühhitze, der Cölestin auf wässerigem Wege entsteht[2]).

XXV.

Über „morphotrope Mischungen" und die Feldspattheorie.

Vor einigen Monaten ist das schon seit längerer Zeit erwartete Buch des Herrn Prof. Arzruni über die physikalische Chemie der Krystalle[3]) erschienen. War schon die erste Schrift des genannten Autors über Isomorphismus[4]) seinerzeit (vor 14 Jahren) die gründlichste über diesen Gegenstand, so dass sie in den tonangebenden chemischen Lehrbüchern, wie z. B. dem Ostwaldschen Lehrbuch der allgemeinen Chemie[5]), als ausschliesslicher Leitfaden benutzt wurde, so besitzt die jetzige Arbeit, welche über das viel grössere Gebiet der ganzen Krystallchemie sich ausdehnt, die guten Eigenschaften in noch höherem Grade.

Die meisterhafte Beherrschung des Stoffes, die bis ins kleinste Detail gehende sorgfältige Benutzung der umfangreichen Litteratur (besonders der älteren, welche so oft von der Generation jüngerer Forscher

[1]) Quenstedt, Handb. d. Mineralogie 1877, S. 547.

[2]) Folgende Druckfehler in demselben Aufsatze mögen hier verbessert sein:
S. 609, statt Armbronn lies: Ambronn,
S. 612, statt anschiessen lies: anschiessen, soll hier gewiesen sein.
S. 622, statt dieselben Unterbrechungen lies: Unterbrechungen.
Überall ist statt des Namens Sénarmont der richtige: de Senarmont (ohne accent-aigu) zu setzen.

[3]) Andreas Arzruni, Physikalische Chemie der Krystalle. In Graham-Ottos Ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Erster Band, 3. Abteilung, herausgegeben von Prof. Dr. H. Landolt. Braunschweig, 1893.

[4]) Artikel „Isomorphie" von Arzruni in Fehlings Neuem Handwörterbuch der Chemie **3**, 844. 1879. Auch der Polymorphismus ist vom genannten Autor in demselben Wörterbuche unter dem Titel: „Physikalische Isomerie" behandelt.

[5]) 1. Auflage (1885), S. 688; 2. Aufl. (1891), S. 941.

vernachlässigt wird und die doch noch Schätze an wertvollen Beobachtungen und fruchtbaren Ideen enthält, welche gehoben zu werden verdienen[1]), die Klarheit und Übersichtlichkeit der Darstellung, dies alles macht, dass wir uns glücklich preisen können ein derartiges Werk zu besitzen, welches uns den jetzigen Stand dieses Teiles der Wissenschaft in so klarer Weise zur Anschauung bringt.

Sehr richtig ist nach meiner Ansicht auch der Titel gewählt. Während früher in der Mineralogie und Krystallchemie fast ausschliesslich die beschreibende und messende Richtung vorgeherrscht hat, ist erst in den letzten Dezennien ein Umschwung nach einer anderen Richtung entstanden, welche besonders die gesetzmässigen Beziehungen zwischen den optischen und anderen physikalischen Eigenschaften der krystallisierten Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung zum Zweck hat. Nach und nach scheint die Chemie der Krystalle ihren früheren, vorwiegend geometrischen Charakter zu verlieren und immer mehr ein Teil der physikalischen Chemie zu werden.

Drohte Mitscherlichs schöne Entdeckung des Isomorphismus durch ein zu ausschliessliches Achten auf die Krystallformen in ein immer trüber werdendes Gewirre unfruchtbarer krystallographischer Spekulationen zu entarten, so war es nach meiner Ansicht erst die unsterbliche Schustersche Arbeit über die Kontinuität der optischen Eigenschaften in der Plagioklasreihe, welche hier den Weg zur Rettung zeigte und als leuchtendes Beispiel anregend auf spätere Forscher wirkte.

Durch die wichtigen Arbeiten von Mallard, Dufet und Wyrouboff in Frankreich über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen, von Tschermak in Österreich über die Feldspat-, Glimmer- und Choritgruppen, von Groth, welcher durch die konsequente Durchführung der Isomorphie und Isodimorphie in der ganzen Mineralogie und durch die Einführung des so nützlichen Begriffes „Morphotrophie“ in die Krystallchemie so grosse Klarheit gebracht hat, und besonders durch die von Lehmann über Mikrokrystallisationen mit ihrer Fülle geistreicher Versuche in Deutschland sind die ersten vielversprechenden Anfänge einer neuen Richtung gemacht, und hoffnungsvoll können wir blicken in eine spätere Zukunft einer fruchtbareren und für den Geist befriedigenderen Behandlung der krystallochemischen Probleme. Möge auch das Arzrunische Buch durch

[1]) Das vollständige in Vergessenheit-Geraten des Hesselschen Vorschlags (1826) zur Auffassung der Plagioklase als isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit (Arzruni, S. 348), (so dass man jetzt wohl von der Hessel-Tschermakschen Feldspattheorie sprechen kann,) möge als warnendes Beispiel erwähnt werden.

seine Klarheit und Korrektheit anregen zum freudigen und begeisterten Schaffen auf diesem Gebiete.

War es für mich persönlich eine grosse Ehre und Freude in einem so wichtigen Werke meine Untersuchungsresultate aufgenommen und die meisten meiner Ansichten geteilt zu sehen, so giebt es dennoch einige Punkte, über welche ich mit dem geehrten Verfasser nicht derselben Ansicht bin. Abgesehen von einigen Details untergeordneter Bedeutung, welche ich bald kurz erwähnen werde, konzentriert sich die Meinungsdifferenz hauptsächlich in dem von Arzruni angenommenen Begriff „morphotrope Mischungen“ [1]) und der Auffassung der triklinen Feldspate als solche.

Schon brieflich habe ich meine Gründe gegen diese Auffassung dem Verfasser mitgeteilt. Einer Aufforderung desselben (l. c. 332) diese zu veröffentlichen erlaube ich mir hier Folge zu leisten.

Bei dem jetzigen unfertigen und noch ziemlich chaotischen Zustande der Krystallchemie ist es bei der Einführung eines neuen Begriffes oder einer neuen Auffassung nicht so sehr die Frage, ob diese „richtig“ oder „unrichtig“ ist, sondern ob sie „praktisch“ oder „nicht praktisch“ ist.

Die Zahl der möglichen Begriffskombinationen in der Krystallochemie ist eine äusserst grosse; die sich wiederstreitendsten Meinungen können nebeneinander gestellt werden, ohne dass es möglich ist zu beweisen, dass die eine richtig, die andere falsch ist. Nur wird es bei längerem Arbeiten in diesem Zweige der Wissenschaft einem allmählich deutlich, welche der Anschauungen nützlich sind, Klarheit bringen und auf den weiteren Fortschritt fördernd wirken, und welche das Gegenteil thun.

Eine der allernützlichsten Ansichten ist nach meiner Ansicht die Beschränkung der innigen Mischbarkeit krystallinischer Körper auf isomorphe Substanzen. Sieht man ab von den immerhin recht selten auftretenden Mischungsanomalien, welche ausserdem durch ihren abweichenden Charakter leicht als Ausnahmen erkannt werden können und keine nennenswerte Gefahr darbieten, so sind es bis jetzt nur isomorphe Körper, welche sich miteinander mischen. Praktisch angezeigt ist es deshalb auch, Körper, welche sich innig mischen, als isomorph zu betrachten, wenn hiermit die beiden anderen Mitscherlichschen Bedingungen der Formanalogie und der chemischen Analogie nicht zu sehr im Widerspruch stehen. Dies Verfahren hat anscheinend etwas Willkürliches, ist aber nach meiner Ansicht vollkommen erlaubt.

[1]) Auch schon von Brögger, Hintze und Tschermak gebraucht.

Der Begriff „Morphotropie“ dagegen ist, wie wenig präzis er bis jetzt auch definiert sein mag, beschränkt auf eine ganz andere Klasse krystallochemischer Erscheinungen. Aus einem rein praktischen Standpunkte ist es deshalb ratsam, diese immer möglichst von der Isomorphie zu trennen und eben, weil der Begriff Morphotropie noch nicht scharf umgrenzt ist, dies so einzurichten, dass er immer möglichst scharf mit dem echten Isomorphismus kontrastiert. Auch dies scheint willkürlich, ist aber nach meiner Meinung ebenfalls entschieden erlaubt. — Will man in der Krystallchemie vorwärts kommen, so müssen nach meiner Ansicht diese Kontraste möglichst scharf accentuiert werden, um Klarheit und Schärfe zu schaffen. Mag auch in einem viel späterem Stadium der Wissenschaft, wenn die Hauptfundamente fest stehen, eine Abschwächung der vielleicht früher zu scharf betonten Gegensätze ratsam sein, in dem jetzigen Zustande würde dies nur schädlich wirken, indem dadurch die Schaffungskraft gelähmt werden würde, welche bekanntlich durch Klarheit und Schärfe der Begriffe so lebhaft angestachelt wird.

Ich habe mich deshalb immer jeder Verschmelzung der Begriffe Isomorphie und Morphotropie widersetzt und muss aus demselben Grunde auch von der Einführung der „morphotropen Mischungen“ als nicht praktisch abraten.

Der Hauptgrund, welchen Herr Arzruni für denselben angiebt, ist der Wunsch, die innigen Mischungen, welche mangelhafte chemische Analogie aufweisen, von den chemisch analogen abzutrennen (l. c. 167).

Die Entscheidung jedoch, ob zwei Substanzen „chemisch analog“ sind, ist, wie einfach auch in den beiden extremen Fällen (vollkommene Analogie und vollkommene Nichtanalogie), in vielen der überaus zahlreichen Zwischenfälle oft äusserst schwierig.

Ich habe schon früher an einer anderen Stelle [1]) versucht, eine Art Klassifikation der verschiedenen Arten von chemischer Analogie nach abnehmendem Grade zu geben.

Notwendig für jede chemische Analogie zweier Körper ist, dass die Summe der Valenzen gleich gross ist [2]).

Fehlt diese Bedingung, wie z. B. bei zwei Salzen mit verschiedenem Krystallwassergehalt, so fehlt bestimmt die chemische Analogie.

---

[1]) Ann. de l'École Polytechn. de Delft **5**, 172. 1890.

[2]) Zwar scheinen die Radikale enthaltenden Verbindungen z. B. K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ hiervon eine Ausnahme zu machen. In diesem Falle ist jedoch bekanntlich das ganze Radikal mit seiner eigenen Wertigkeit, z. B. $\overset{V}{NH_4}$ nicht als neun-, sondern als einwertig, in Rechnung zu bringen.

Innerhalb der zahlreichen Fälle, wo die genannte Bedingung erfüllt ist, kann man jedoch noch folgende Stufen unterscheiden, welche ich deutlichkeitshalber an dem einen Beispiel des Baryumsulfats erläutert habe[1]).

Sieht man ab von der vollkommenen Identität der Substanz, als theoretisches Äusserste der chemischen Analogie[2]), so würde man z. B. folgende Grade chemischer Analogie unterscheiden können:

1. (schwächster) Grad: $BaSO_4$ und KJO_4 ($\overset{II}{Ba}\overset{VI}{S} = \overset{I}{K}\overset{VII}{J}$)[3]).
2. Grad: $BaSO_4$ und K_2SO_4 ($\overset{II}{Ba} = \overset{I}{K_2}$),
3. Grad: $BaSO_4$ und $CuSO_4$ ($\overset{II}{Ba} = \overset{II}{Cu}$),
4. Grad: $BaSO_4$ und $SrSO_4$ ($\overset{II}{Ba} = \overset{II}{Sr}$).

Der letzte oder höchste Grad chemischer Analogie ist der, welchen wir für die Isomorphie einfacher Verbindungen (wie einfacher Salze etc.), nötig haben.

Der 3. Grad, wo zwar die beiden Metalle gleichwertig, jedoch nicht isomorph sind, tritt auf in den komplizierteren Verbindungen, z. B. *K*- und *Na*-Alaun.

Der 2. und 1. Grad haben, um in isomorphen Körpern aufzutreten, vielleicht oft noch kompliziertere Verbindungen nötig.

Beim Albit ($\overset{I}{Na}\overset{III}{Al}\overset{IV}{Si_3}O_8$) und Anorthit ($\overset{II}{Ca}\overset{III}{Al_2}\overset{IV}{Si_2}O_8$) ist immer noch der schwächste Grad chemischer Analogie, die Gleichheit der Summen der Valenzen, vorhanden. — Wie sehr man auch Rammels-

---

[1]) Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass hierbei die chemischen Formeln möglichst einfach geschrieben werden sollen, und dass Multiplikationen mit Faktoren nicht erlaubt sind: dass man z. B. also nicht KFl mit $CaFl_2$ für „analog" erklären darf, indem man ersteres K_2Fl_2 schreibt.

[2]) Wie paradox auch die Isomorphie zweier chemisch identischen Substanzen erscheint, so würde doch vielleicht die Mischung enantiomorpher Körper, z. B. von links- und rechtsdrehender Weinsäure oder Äpfelsäure, als solche aufzufassen sein. Ob eine derartige Mischung möglich ist, müssten Versuche ausmachen. — Auch würde die von mir früher (Diese Zeitschr. 8, 619, 1893) erwähnte innige Mischung von farblosem und rotem Phosphor in gewissem Sinne als eine Mischung chemisch identischer Körper anzusehen sein, weil die Polymerisation doch nicht berücksichtigt werden kann.

[3]) Hierzu gehören die bekannten Hiortdahlschen Gruppen (Zeitschrift für Krystall. 12, 417. 1887), z. B. $\overset{I}{K}\overset{VII}{J}O_4$, $\overset{II}{Ba}\overset{VI}{S}O_4$, $\overset{III}{Ce}\overset{V}{P}O_4$ etc. Auch das bekannte Beispiel $\overset{II}{Ca}\overset{IV}{C}O_3$, $\overset{I}{Na}\overset{V}{N}O_3$, $(\overset{III}{Ag_3})\ \overset{III}{As}S_3$. Ebenfalls Zn_2SiO_4 und H_2CuSiO_4. Nirgends herrscht hier jedoch Isomorphie, höchstens nur Formanalogie.

berg[1]) recht geben mag, wenn er nachweist, dass dies an sich durchaus nicht berechtigt zu der Annahme einer Analogie, wie wir sie für den meisten echt-isomorphen Körpern nötig haben[2]), so muss man doch gestehen, dass Albit und Anorthit nicht zu den bestimmt nicht-analogen Körpern (wie z. B. zwei Körper mit abweichendem Krystallwassergehalt) gehören[3]).

Eben dieser schwächste Grad chemischer Analogie (oder lieber das nicht bestimmt Nicht-analog-sein) macht es für uns noch möglich, die Plagioklase als isomorphe Mischungen zu betrachten.

Um so mehr als sie in jeder anderen Hinsicht das am besten untersuchte Beispiel einer echten isomorphen Reihe liefern. Die Mischungsreihe ist vollkommen geschlossen, die Krystalle sehen einander fast vollkommen ähnlich, die geringen Differenzen in den Krystallwinkeln gleichen sich innerhalb der Mischungsreihe allmählich aus, die verschiedenen optischen und physikalischen Eigenschaften weisen die schönste Kontinuität und Additivität bei den Mischkrystallen auf; kurz es ist das schönste und klassische Muster einer echt-isomorphen Reihe.

Es möge noch hingewiesen werden auf den Konflikt, in welchen man gerät, mit der Annahme morphotroper Mischungen, wenn man die Plagioklase als Mischungen von den drei Gliedern Anorthit, Albit und Mikroklin auffasst. Man würde dann die beiden letzten als isomorph gemischt, die beiden ersten als morphotrop gemischt in einem und dem-

---

[1]) Neues Jahrb. f. Mineral. 1884, **2**, 67.

[2]) Als ebenfalls verfehlt muss ich die Versuche betrachten, durch Strukturformeln zu einer gekünstelten Analogie bei den beiden Feldspaten gelangen zu wollen. Diese Formeln bringen uns hier nicht viel weiter. Eine andere Frage ist es, ob die Feldspate nicht einmal vom rein chemischen Standpunkt erforscht werden sollten, d. h. nicht bloss analysiert, sondern auch untersucht, ob sie nicht einen gemeinschaftlichen chemischen Kern besitzen, welcher festere Struktur besitzt, als die übrigen Teile und im Zersetzungsprodukt wiederum auftritt. Die Verwitterungsprodukte des Albits (Endprodukt: Kaolin, wie bei Orthoklas) sind jedoch bekanntlich ganz andere als die des Anorthits (Endprodukt: wahrscheinlich Zeolithe). Siehe J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie **1**, 144. 145. 1879.

[3]) Ob diese letzteren sich mischen können, ist sehr fraglich. Vielleicht dass bei einer grossen chemischen Komplikation, wie sie z. B. die Glieder der Glimmer- und Chloritgruppe aufweisen, so etwas möglich wäre. Nur in diesem Falle würde man vielleicht von „morphotropen Mischungen" sprechen können. Bestimmt nachgewiesen ist so etwas noch nicht und wird auch äusserst schwierig bleiben, indem fast immer die Möglichkeit einer Interpretation mit analogen Gliedern bestehen bleibt. Dass die „abnormalen Mischungen", wie NH_4Cl mit $Fe_2Cl_6 + 7aq$ und $(NH_4)_2SO_4$, mit $CuSO_4 + 5aq$ nicht zu den „morphotropen Mischungen" gerechnet werden können, ist wohl sicher.

selben Mischkrystall annehmen müssen. Obwohl man hier natürlich auch wiederum die „Unmöglichkeit" dieser Ansicht nicht beweisen kann, wird doch jeder zustimmen, dass hier eine unangenehme Komplikation und Konfusion statt der früheren einfachen Ansicht, dass alle drei trikline Feldspate sich isomorph mischen, auftritt [1]).

Ich kann aus oben angeführten Gründen die Einführung des Begriffes „morphotroper Mischungen" und die Auffassung der Plagioklase als solche nicht für praktisch erklären. Sie schafft neue Komplikationen, ohne dass grössere Klarheit entsteht [2]).

Ein zweiter Punkt bei den Plagioklasen ist ihre angebliche „Vorliebe zur Annäherung an einfache Verhältniszahlen". Es ist dies eine Art Kompromiss zwischen der alten Ansicht, dass es nur fünf trikline Feldspate giebt, in welchen Albit und Anorthit chemisch gebunden zu einfachen Kombinationen auftreten [3]), und der jungen (Tschermakschen) Ansicht, dass sie eine vollständig geschlossene isomorphe Mischungsreihe bilden, in welcher natürlich keine chemischen Verbindungen auftreten können, ohne deutliche Abweichungen von der Additivität und Lücken in der Mischungsreihe aufzuweisen.

Die genannte „Vorliebe" ist schwierig zu begreifen. Die „Krystallisationscentra" d. h. die bevorzugten Stellen in der (geschlossenen) Mischungsreihe, welche sich in der Nähe der einfachen Verhältniszahlen befinden, sind nach meiner Ansicht vollkommen fiktive Begriffe. — Den-

---

[1]) Ein anderer Einwand ist, dass, wenn man konsequent bleiben will, man auch die Mischungen der Ammonium- und der Kaliumsalze als morphotrope betrachten müsste, wozu nach meiner Ansicht ebenfalls keine zwingende Notwendigkeit vorhanden ist.

[2]) Eine andere Frage ist: Können überhaupt zwei morphotrope Körper, z. B. zwei Glieder aus den jetzt schon zahlreichen morphotropen Reihen von Groth, Topsoë etc. sich nicht mischen? Nach meiner Ansicht ist direkte Mischung nicht möglich; wenn Mischung auftritt, wird es immer eine isodimorphe sein. Die beiden sich in den Mischkrystallen mischenden Modifikationen werden also immer isomorph und nicht morphotrop sein.

[3]) Merkwürdig ist es, wie beharrlich noch an der alten Ansicht von den beiden französischen Petrographen Fouqué und Michel-Lévy festgehalten wird, welche sogar ihr ganzes petrographisches System hierauf basiert haben. Es ist dies um so auffallender, als ihr berühmter Landsmann Mallard sich öffentlich für die Tschermaksche Theorie erklärt hat und als offenbar ihre Gesteinseinteilung, welche auf Aciditätsdifferenzen der porphyrischen Feldspate und der Grundmasse-Feldspate beruht, leicht mit der Auffassung derselben als isomorphe Mischungen zu vereinigen wäre.

noch ist es nicht leicht zu beweisen, dass sie nicht bestehen. Dies kann natürlich nur statistisch geschehen, indem eine sehr grosse Zahl Feldspatanalysen in Betracht genommen würde. Eine derartige mit der gehörigen Kritik unternommene Arbeit ist wohl noch niemals gemacht worden. Ich für meinen Teil glaube, dass dieselbe jedenfalls aufweisen wird, dass alle Mischungen, also auch die zwischen den „Centra", gleich häufig vorkommen werden. Leider fehlt es hierbei an einer experimentellen Kontrolle: wir können die Plagioklase vom Albit bis zum Anorthit nicht in gemischten Lösungen mit gleichen Intervallen der Zusammensetzung züchten, sonst würden wir dasselbe sehen, was bei den Vitriolen der *Mg*-Reihe vorkommt: Vorkommen aller Mischungen ohne besondere Bevorzugung einfacher Verhältnisse.

Bisweilen wird noch als Grund für die alte Hypothese angeführt, dass einige der basischen Glieder der Feldspatreihe z. B. Labrador, sich vollkommen in Salzsäure lösen, indem man behauptet, dass dies unmöglich wäre, wenn der Labrador ein isomorphes Gemisch ist von (in *HCl* löslichem) Anorthit und (in *HCl* unlöslichem) Albit, da die Teilchen des letzteren ungelöst zurück bleiben müssten. Weil nach den Versuchen von Jannasch[1]) nicht bloss der Labrador sich ganz in kochender starker Salzsäure löst, sondern auch bei Unterbrechung des Lösungsprozesses der ungelöste Teil fast genau dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der gelöste, halten einige Forscher[2]) die alte Ansicht, dass der Labrador eine Verbindung von Albit und Anorthit ist, für wahrscheinlicher.

Bei näherer Überlegung hat jedoch dieser Löslichkeitsversuch wenig Beweiskraft. Die Angreifbarkeit der Silikate durch Salzsäure hängt in grossem Masse ab von deren Grad von Zerteilung. Dass also bei dem äussersten Grad von Zerteilung (die der isomorphen Mischung) die freikommenden Albitmoleküle sehr leicht durch Salzsäure zersetzt werden, ist selbstverständlich.

Das Umgekehrte findet ja bei der Zersetzung der in der Nähe des Albits gelegenen Plagioklase statt: hier kann man die in dem Albit zerstreuten Anorthitmoleküle nicht (oder nur höchst unvollkom-

---

[1]) Die Versuche sind 1884 auf Veranlassung von C. Klein, Neues Jahrb. f. Min. 1882, **2**, 214, unternommen von P. Jannasch (N. Jahrb. f. Min. 1884, **2**, 42), welcher hierzu den bekannten Labradorit von der Pauls-Insel an der Küste Labradors wählte.

[2]) Wie z. B. Rinne, l. c. 54.

men) herauslesen, weil man den Feldspat nicht so fein zerreiben kann, dass alle *An*-Moleküle blossgelegt werden.

Derartige Versuche haben höchstens nur Wert, wenn man sie auf die ganze Feldspatreihe ausdehnt. Man würde dann ohne Zweifel sehen, dass auch die Zersetzbarkeit durch Salzsäure bei den Plagioklasen allmählich abnimmt von der basischen nach der sauren Seite[1]).

Die Lösung eines Plagioklases in Salzsäure ist selbstredend keine einfache physikalische Lösung, sondern eine chemische Zersetzung. Wäre ersteres der Fall, so hätte der Lösungsversuch wohl Beweiskraft, wie z. B. bei den bekannten klaren Mischwürfeln von *NaCl* und *AgCl*, welche beim Lösen in Wasser das *AgCl* ungelöst hinterlassen, indem sie nicht, wie die Albitmoleküle in Salzsäure, sofort zersetzt werden.

Schliesslich sei es mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass ich auch früher (im Jahre 1884) an einer Sammlung zufälligerweise äusserst reiner Plagioklaskrystalle[2]), welche komplett von fast reinem Albit bis zum

[1]) Leider verfügt man selten über eine komplette Suite mit gleichen, nicht zu grossen, Intervallen auf einander folgender Plagioklasen. Es wäre sehr zu wünschen, dass derartige Suiten von einem der zahlreichen mineralogischen Institute zusammengestellt und den Forschern zur Verfügung gestellt würden. Obwohl man hierbei natürlich bei den einzelnen Mustern keine absolute Konstanz der Zusammensetzung erwarten kann, ist sie doch bei einigen Plagioklasen bestimmter Fundorte (z. B. der eben erwähnte Labradorit von der Küste Labradors) ziemlich genau der Fall. Die Herbeischaffung des geeigneten Materials, die bei jeder neuen Untersuchung natürlich aufs neue stattfinden muss, ist oft äusserst schwierig und schreckt meistens ab von der Untersuchung der ganzen Reihe, was nach meiner Ansicht bei den Feldspaten immer so dringend nötig ist. Hat dagegen die Zusammenbringung nur einmal unter strenger wissenschaftlicher Kontrolle stattgefunden (jede der 10 bis 12 Plagioklase vom Albit bis Anorthit — auch Schuster wandte nur diese Zahl zu dem Nachweise der Kontinuität der optischen Eigenschaften an — müsste hierzu natürlich in einigen Kilogrammen vorhanden sein und jedesmal nur in Grammen abgegeben werden) und sind ihre chemischen Analysen gemacht, so ist für zahlreiche spätere Forscher diese Mühe erspart. Höchstens könnten diese das spez. Gewicht und den *CaO*-Gehalt leicht und rasch kontrollieren. Ich glaube, dass angesichts der äusserst grossen Wichtigkeit, welche die Plagioklase nicht bloss als wichtigste aller Silikate, sondern auch als Beispiel einer ganz geschlossenen isomorphen Mischungsreihe besitzen, eine derartige Mühe nicht überflüssig wäre, umsomehr als noch nicht jeder Zweifel an der Richtigkeit der Tschermakschen Ansicht geschwunden ist.

[2]) Die Plagioklase der vulkanischen Asche von Krakatau, Zeitschr. f. Kryst. **11**, 415. 1886. Eine Bemerkung des Herrn Bréon (Compt. rend. **103**, 170. 1886), dass die Krakataufeldspate nicht vollkommen homogen waren, brauche ich wohl kaum zu widerlegen. Ich hätte die Arbeit nicht unternommen, wenn die Hauptbedingung,

reinen Anorthit vorhanden waren, zeigte, dass bei einer Fraktionierung nach dem spezifischen Gewicht in Thouletscher Flüssigkeit durchaus nicht ausschliesslich die drei Feldspatarten (Oligoklas, Andesin, Labrador) mit konstanten einfachen Verhältnissen auftraten, sondern alle möglichen zwischenliegenden isomorphen Mischungen vertreten waren (obwohl die Hauptmasse der Feldspate zu den mittleren Mischungen gehörte). Dies ist also nach meiner Ansicht ein direkter Beweis von der Richtigkeit der Tschermakschen Theorie.

Trägt man die Zusammensetzungen als Abscisse, die Quantitäten (z. B. die prozentischen Anteile) als Ordinate auf, so erhält man eine wogenförmige Kurve, die links und rechts steil abfällt, um sich den beiden Extremen 0 und 100% *An* allmählich zu nähern. — Weil eine Wiederholung der Versuche mit einer ganz anderen Menge Feldspate aus derselben vulkanischen Asche mir eine ganz ähnliche Kurve ergab, erwies sich dieselbe als charakteristisch für die Asche. — Eine Verallgemeinerung für jedes aus dem Schmelzfluss erstarrte Plagioklasgestein lag nahe zur Hand, so dass ich schon damals als meine Überzeugung aussprach, dass jedes Eruptivgestein seine charakteristische Feldspatkurve besitzen müsste. — Diese Anschauung war also der bis jetzt gewöhnlich stillschweigend angenommenen, dass jedes Gestein seine bestimmte Feldspatart besass, entgegengesetzt.

Eine nähere Überlegung ergiebt sofort, dass dies der Fall sein muss, indem Albit und Anorthit bekanntlich sehr verschieden löslich sind in dem Schmelzfluss und letzterer immer zuerst auskrystallisiert. — Ähnliches trifft man auch bei wässerigen Lösungen an. Wenn ich einen Mischkrystall (z. B. ungefähr gleicher Teile) eines schwer- (*A*) und eines leichtlöslichen Salzes (*B*) in Wasser löse, so krystallisieren später aus dieser Lösung durchaus nicht nur dieselben Mischkrystalle, sondern erst ein wenig des fast reinen Salzes *A*, bald werden die sich abscheidenden Krystalle reicher an *B*, allmählich kommt die Hauptmasse, die ungefähr die Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung haben wird, schliesslich nimmt der Gehalt an *A* wieder ab, und die letzten Anschüsse geben fast reines *B*[1]).

die vollständige Homogenität der Krystalle, fehlte. Ich habe die Feldspate zahlreiche Male optisch untersucht und ihre vollständig einheitliche Auslöschung wiederholt beobachtet. Nur mit grosser Mühe gelingt es unter diesen Feldspaten einen nicht-homogenen Schichtkrystall mit Zonarstruktur, welcher ja sehr leicht durch die abweichende Auslöschung ihrer Zonen ins Auge fällt, aufzufinden.

[1]) Sehr gut illustriert wird die Thatsache durch die Krystallisation einer Mischung ungefähr gleicher Teile Kalium- und Ammoniumsulfat. Monheim (citiert in Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 354. 1854), erhielt bei Auskrystallisierung einer Lösung gleicher Moleküle K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ fünf Anschüsse von folgender

Anstatt eines einzigen Mischkrystalles hat man auch hier die komplette Reihe. Auf beschriebene Weise graphisch dargestellt, bekommt man eine ähnliche Kurve (Woge mit Maximum in der Mitte und zwei Schwänzen an den Extremen). Der Ort des Maximums hängt natürlich von dem ursprünglich angewandten Mischkrystall oder, was dasselbe ist, von der Zusammensetzung der Lösung ab, ebenso wie das Maximum der Feldspatkurve eines Gesteins abhängt von der Acidität[1]) des Gesteinsmagmas.

Wären Albit und Anorthit gleich löslich, so müsste man natürlich nur einen Feldspat (eine bestimmte isomorphe Mischung) im Gestein erhalten, jetzt kann dies nicht der Fall sein. Dass zur Konstatierung dieser Kurve nur wenig Gesteine geeignet sind, indem dafür tadellose Frische und Reinheit, wie sie die Krakatau-Feldspate zeigten, nötig sind, ist selbstverständlich. Die schon zahlreiche Male konstatierten Differenzen in den Auslöschungswinkeln der Feldspate eines und desselben Dünnschliffes sprechen schon für die Annahme verschiedener Plagioklase in einem und demselben Gestein. Dass man in Dünnschliffen die verhältnismässig seltenen Albit- und Anorthit-Extreme kaum antreffen wird, ist selbstverständlich[2]).

Auf einige Bemerkungen im Arzrunischen Buche, meine Arbeiten betreffend, komme ich hier kurz zurück[3]).

Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
K_2SO_4	89·96	79·29	50·72	37·88	13·79
$(NH_4)_2SO_4$	10·04	20·71	41·28	62·12	86·21

(Ich brauche wohl nicht zu erwähnen, dass diese Zusammensetzungen keine stöchiometrischen sind, wie Rammelsberg behauptet. Es sind isomorphe Mischungen und keine Verbindungen.) — Dagegen krystallisiert eine Mischung zweier ungefähr gleich löslicher Salze in demselben Verhältnis aus, z. B. wie es Rammelsberg (l. c. 331) bei $MgSO_4 + 7Aq$ und $ZnSO_4 + 7Aq$ zeigte. Hier bekommt man also immer nur dieselbe Mischung.

[1]) Oder, was bekanntlich immer ungefähr zusammengeht, von dem Reichtum an Alkalien.

[2]) Die theoretische Feldspatkurve eines Gesteinsmagmas würde man natürlich nur bei sehr langsamer Erstarrung derselben bekommen. In der Wirklichkeit trifft man bekanntlich gewöhnlich die Erstarrung in zwei Zeitabschnitten: die anfänglich langsame (Bildung der grossen porphyrischen Feldspate) und die spätere raschere mikrolithische Erstarrung (Bildung der kleinen immer saureren Feldspatmikrolithe). Selbstverständlich haben sowohl die erste wie die zweite Art Feldspate jede ihre eigene „Kurve".

[3]) Ein Versehen meinerseits in den „Nachträgen" Arzrunis (l. c. 319) will ich hier zugleich berichtigen. Der Marxsche Aufsatz über den Salmiak ist von

S. 200. Dass bei $RbNO_3$ und $CsNO_3$ die geringe Zweiaxigkeit als optische Anomalie aufzufassen ist, will ich gern zugeben, doch muss ich zugleich wiederum betonen, dass man schon aus Analogie mit dem KNO_3 einen sehr kleinen optischen Axenwinkel beim *Rb*- und *Cs*-Nitrat erwarten kann und dass ebenfalls die schon bei KNO_3 anwesende geringe Abweichung des Prismenwinkels von 120° in noch geringerem Masse bei $RbNO_3$ zu erwarten ist. Selbstverständlich wird es sich nur um sehr geringe Abweichungen (vielleicht nur von einigen Minuten) handeln. So lange also nicht durch sehr scharfe Messungen die wirkliche Hexagonalität bewiesen ist, bleibt der Zweifel bestehen, ob das $RbNO_3$ und $CsNO_3$ nicht wirklich rhombisch und isomorph mit dem KNO_3 sein können. — Zur Hauptsache thut dies jedoch nichts ab: ob KNO_3 und $RbNO_3$ echt isomorph oder (wie bei *Be*-Sulfat und -Selenat) isodimorph mit grosser Formähnlichkeit sind, jedenfalls gehören sie zusammen und sind von dem $NaNO_3$ stets zu trennen, wie dies von Herrn Arzruni (l. c. 326) auch selbst angenommen wird.

S. 292. Auf eine weitere Diskussion der Arsenkies-Interpretierungen muss ich vorläufig verzichten. Die Schwierigkeit sich von der Homogenität derartiger Erzkrystalle zu überzeugen, macht, dass man solche Meinungsdifferenzen fast niemals bestimmt in dem einen oder anderen Sinne lösen kann[1]). Ich wies auch früher bei meiner Besprechung der Tellur-Selen-Mischungen hierauf hin[2]). Auch der Weibullschen Ansicht, dass die Arsenkiese Mischungen von $FeSAs$ mit FeS_2 resp. $FeAs_2$ sind, kann ich nicht beipflichten. Die bis jetzt untersuchten, durchsichtigen Körper haben noch keine Bestätigungen der Mischfähigkeit eines Doppelsalzes mit seinen einfachen Komponenten aufgewiesen.

S. 293. Mit meinem von Herrn Arzruni citierten Satz habe ich durchaus nicht sagen wollen, dass im allgemeinen keine Verbindung in mehr als einem Verhältnis möglich sei, was natürlich eine jedem bekannte Thatsache ist, sondern nur, dass in den von mir diskutierten Fällen, wobei es sich um Doppelsalze wie $KNO_3 + AgNO_3$, $CaCO_3 +$

Rammelsberg nicht, wie ich angab, übersehen, sondern richtig (Krystall. phys. Chemie **1**, 248) citiert. — Der von Lehmann gebrauchte Ausdruck „oktaëdrische Formen" des Salmiaks soll nicht als „Krystallformen", sondern als „Wachstumsformen" (im Sinne Knops) aufgefasst werden.

[1]) Die jüngste ausführliche Arbeit über den Arsenkies von F. Scherer (Zeitschr. f. Kryst. **21**, 354. 1893), welcher Forscher auch die Inhomogenität desselben nachwies, zeigt dies wiederum deutlich.

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 402.

$MgCO_3$ u. s. w. handelt, die Wahrscheinlichkeit, dass nur ein einziges Doppelsalz aus gleichen Molekülen bestehend vorkommt, grösser ist als die des Auftretens mehrerer Doppelsalze. Die Möglichkeit der letzten Ansicht habe ich sogar selbst beim $K_3Na(SO_4)_2$, wo ausser dieser noch die beiden $KNaSO_4$ und $KNa_3(SO_4)_2$ existieren können, angegeben[1]), indem ich alle drei in die graphische Darstellung aufnahm.

S. 294. Dass der Barytocalcit $BaCaC_2O_6$ die bekannte Ausnahme der Regel ist, dass echt isomorphe Körper sich nicht verbinden, gebe ich gern zu. Es bestehen sogar noch einige weitere Ausnahmen, welche jedoch noch nicht gehörig untersucht sind. Vorläufig bleibe ich jedoch an der für das Studium des Isomorphismus so ausserordentlich wichtigen Regel, dass Bindung und Mischung sich gegenseitig ausschliessen, stehen. Die Ausnahmen sind wenig zahlreich und werden bei näherer Untersuchung wahrscheinlich sehr schwinden.

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 62.

Die Bestimmung von Umwandlungspunkten auf elektrischem Wege und die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung.

Von

Ernst Cohen, Amsterdam[1]).

(Mit 7 Textfiguren.)

Qualitativer Teil.

I. Zweck der qualitativen Untersuchung.

Bekanntlich werden bei der Umwandlungstemperatur kondensierter Systeme[2]) die Lösungen der Systeme, welche sich umwandeln können, in jeder Hinsicht identisch. Die Systeme zeigen dann nicht nur dieselbe Löslichkeit, sondern die Maximalspannung ihrer gesättigten Lösungen wird die nämliche, ein Faktum, welches man aus der Identität der Lösungen hätte vorhersagen können.

W. Meyerhoffer[3]) u. a. lässt sich hierüber folgendermassen aus: „Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass, wenn man alle sonstigen Eigenschaften der Lösungen, wie spezifisches Volumen, Refraktions-Äquivalent, Zähigkeit, Leitungsvermögen etc. als Funktionen der Temperatur graphisch darstellen würde, alle diese Kurven sich in Umwandlungspunkte vereinigen würden."

Die Methoden der Dampftensions- und Löslichkeitsbestimmung haben bekanntlich schon in mehrern Fällen Anwendung gefunden[4]). Zweck des qualitativen Teiles dieser Untersuchung ist gewesen eine neue Methode auszuarbeiten, welche fusst auf dem galvanischen Strom, welcher entsteht durch Konzentrationsunterschied zweier Lösungen, also kurzweg auf dem Konzentrationsstrom (wie er von Moser benannt worden ist) zwischen zwei Lösungen.

---

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.

[2]) van't Hoff, Études de dynamique chimique, p. 139.

[3]) Diese Zeitschr. **5**, 105.

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 169; Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **6**, 342.

Diese Methode schliesst sich also der Löslichkeits- und Dampfspannungsmethode an, indessen konnte man, wo sie auf elektrischer Basis aufgebaut ist, eine grosse Empfindlichkeit erwarten, welche auch wirklich konstatiert worden ist.

II. Basis der elektrischen Methode.

1. Die Konzentrationsströme sind zuerst von C. F. Buchholz beobachtet, später von Bleekrode, Paalzow, Moser, Helmholtz und Nernst studiert worden[1]).

Bringt man in zwei Gefässe A und B (Fig. 1), welche unter sich durch einen gleicharmigen Heber H kommunizieren, verschieden konzentrierte Lösungen eines und desselben Salzes, z. B. von Zinksulfat, und setzt Elektroden (Zn, Zn) desselben Metalles, welches sich in dem Salze befindet, ein, so wird, wenn man die beiden Elektroden durch einen Schliessungsdraht verbindet, darin ein Strom laufen, welchen die Ungleichheit der Konzentration aufzuheben bestrebt ist.

Haben sich die Konzentrationen ausgeglichen, so ist, wie ersichtlich, keine Potentialdifferenz mehr da, die Ursache des Stromes ist verschwunden und mit ihr der Strom selbst.

Moser hat gezeigt, dass die Richtung des Stromes bei einer Anordnung, wie die Fig. 1 sie angiebt (Konzentrationselement), im Schema folgende ist:

Zn, verdünnte $ZnSO_4$ Lösung, → konzentrierte $ZnSO_4$ Lösung, Zn.

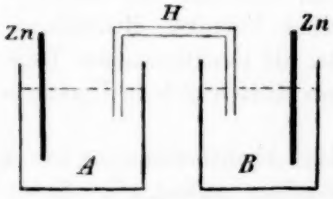


Fig. 1.

Nernst[2]) hat Konzentrationselemente konstruiert, welche insofern von denen von Moser abweichen, dass in dem Fall des $ZnSO_4$ nicht Zn-, sondern SO_4-Elektroden angewandt werden.

Man beachte inzwischen, dass bei der Nernstschen Anordnung der Strom von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung geht.

2. Wo wir nun wissen, dass 1. bei kondensierten Systemen die Löslichkeit der Systeme, welche oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur nicht dieselbe ist, bei dieser Temperatur dieselbe wird, und 2. dass, wenn zwischen zwei Lösungen ein Konzentrationsstrom

[1]) Siehe Litteraturangabe: Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, S. 824.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 147. 157.

läuft, dieser Strom verschwindet, sobald die Lösungen die nämliche Konzentration bekommen, so lässt sich hieraus folgern, dass man umgekehrt das Verschwinden des Konzentrationsstromes, welcher läuft zwischen den Lösungen der Systeme, welche sich umwandeln können, anwenden kann zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Lösungen dieselbe Konzentration bekommen, d. h. zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Wie man bei dem Titrieren einer Base mit einer Säure einen Indikator anwendet, um den richtigen Moment feststellen zu können, in welchem die letzte Quantität freier Säure gebunden wird, so kann man hier den Konzentrationsstrom anwenden als Indikator der Temperatur, bei welcher die Löslichkeit der Systeme, welche sich umwandeln können, dieselbe wird, das ist also als Indikator der Umwandlungstemperatur.

3. Wir wollen jetzt den ganzen Vorgang an einem bestimmten Beispiel näher erläutern und wählen dazu die Umwandlung

$$ZnSO_4.7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4.6H_2O + H_2O,$$

welche von E. Wiedemann studiert worden ist[1]).

Die Löslichkeitskurve des $ZnSO_4.7H_2O$ ist in der Fig. 2 gezeichnet. Ich habe diese konstruiert mittels der Angaben von Mulder[2]), welcher Löslichkeitsbestimmungen an diesem Salze ausgeführt hat.

Die Ordinaten geben Gewichtsteile $ZnSO_4$ in 100 Teilen Wasser an, die Abscissen Temperaturen.

Nebenbei sei hier die Bemerkung gemacht, dass sowohl die bekannten physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein, wie auch der Chemikerkalender von Biedermann noch immer die von Poggiale 1843 gegebenen Löslichkeitstabellen des Zinksulfats geben, während Mulder in der soeben citierten Abhandlung bewiesen hat, dass den Bestimmungen von Poggiale grosse Fehler anhängen. Dieselben gehen so weit, dass in genannten Tabellen von einer Löslichkeit des $ZnSO_4.7H_2O$ die Rede ist bis 100°, während Mulders Experimente, die von Wiedemann und endlich die meinigen, wie sich später ergeben wird, beweisen, dass oberhalb 39° nicht mehr von einer Löslichkeit des Salzes mit sieben Molekeln Krystallwasser die Rede ist, da es sich bei dieser Temperatur (oder wenigstens in deren Nähe) schon in die Modifikation mit sechs Molekeln Wasser umgewandelt hat.

---

[1]) Wied. Ann., N. F. 17, 572. 1882.

[2]) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water (1864) S. 73.

Nach dieser Umwandlung haben wir dann weiter zu thun mit der Löslichkeitskurve von $ZnSO_4 . 6H_2O$, welche diejenige des Salzes mit $7H_2O$ bei der Umwandlungstemperatur schneidet. Bekanntlich wird bei dieser Temperatur die Löslichkeit des $ZnSO_4 . 7H_2O$ der des Salzes mit sechs Molekeln Wasser gleich.

In Fig. 2 habe ich die Löslichkeitskurve des $ZnSO_4 . 6H_2O$ willkürlich gezeichnet, da Bestimmungen der Löslichkeit der Modifikation $ZnSO_4 . 6H_2O$ nicht bestehen.

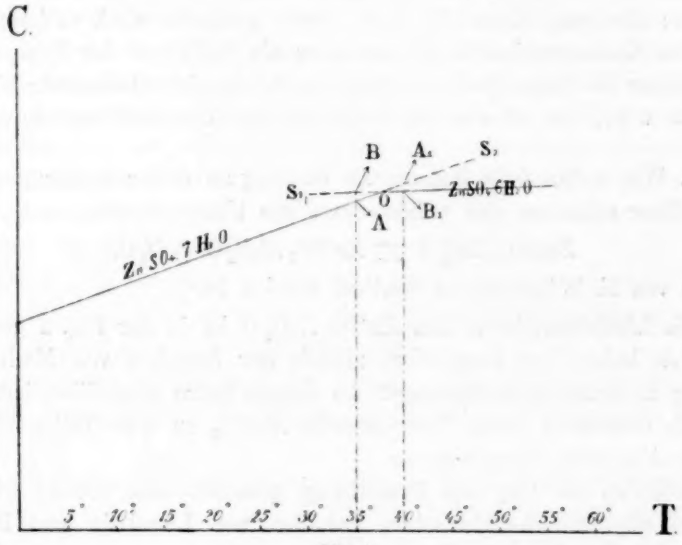


Fig. 2.

Bekanntlich kann, unter gewissen Verhältnissen, z. B. bei vorsichtiger Kühlung unter Ausschluss des anderen Systems ($ZnSO_4 . 7H_2O$), auch unterhalb der Umwandlungstemperatur das Salz $ZnSO_4 . 6H_2O$ bestehen; es befindet sich dann in dem weniger stabilen Zustand, durch die punktierte Linie S_1 vorgestellt. Bei einer Temperatur unterhalb des Umwandlungspunktes ist die Konzentration des dann weniger stabilen Systems grösser als diejenige des bei dieser Temperatur stabilen. Denken wir uns nun in die Lösungen des $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 6H_2O$ Zinkstäbe hineingestellt, so wird, da die Lösungen A und B (Fig. 2) von ungleicher Konzentration sind, ein Strom im Schliessungsdrahte entstehen, in der Richtung von A nach B (siehe oben).

Bringen wir die Becher, in welchen die Lösungen sich befinden, in eine Umgebung, deren Temperatur wir ändern können, und lassen

wir die Temperatur ansteigen, so wird die Intensität des Stromes abnehmen, da der Unterschied zwischen den Konzentrationen von A und B sich, wie aus der Figur ersichtlich ist, bei steigender Temperatur verringert. Erreicht man endlich die Umwandlungstemperatur (bei dieser sind ja die Konzentrationen von A und B die nämlichen), so wird die Stromesintensität auf Null herabgesunken sein.

Lassen wir die Temperatur dann noch weiter steigen, so wird (wie aus dem weiteren Gange der Löslichkeitslinie ersichtlich ist) die Richtung des Stromes umdrehen, der Strom also von B' nach A' gehen.

Der Punkt, wo die Löslichkeitskurven der beiden Systeme sich schneiden, ist also gleichfalls der, wo der Konzentrationsstrom, welcher zwischen den Lösungen der Systeme lief, seine Richtung umdreht: null wird.

Lesen wir die Temperatur der beiden Lösungen ab in dem Augenblicke, wo dieser Richtungswechsel eintritt, so ist die gesuchte Umwandlungstemperatur bestimmt.

Bemerkt sei noch, dass, wenn wir die Erwärmung lange Zeit hindurch fortsetzen, die Systeme wieder identisch werden, der Strom also verschwinden wird.

III. Die Ausführung der elektrischen Methode.

A. Die Apparate.

Das Umwandlungselement.

Dem Apparate, mit welchem die Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf elektrischem Wege ausgeführt werden kann, habe ich den Namen Umwandlungselement gegeben. Im Grunde ist er ja nichts anderes als ein Konzentrationselement, womit die gewünschten Temperaturen festgestellt werden können.

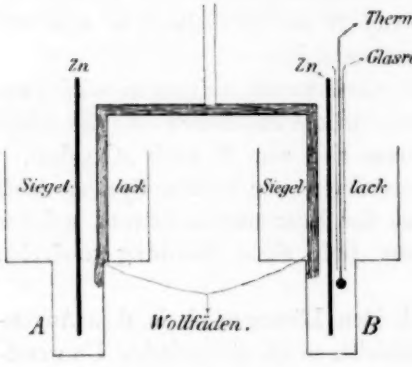
Die verschiedenen Teile, aus welchen er sich zusammensetzt, wollen wir jetzt beschreiben (Fig. 3), deutlichkeitshalber für einen bestimmten Fall, wo es sich um folgende Umwandlung handelt:

$$ZnSO_4 . 7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6H_2O + H_2O.$$

a. Die Lösungen.

Es werden deren zwei angewandt: 1. eine gesättigte Lösung von $ZnSO_4 . 7H_2O$ und 2. eine gesättigte Lösung von $ZnSO_4 . 6H_2O$. Wie letztere hergestellt wird, werden wir später angeben. In die gläsernen Flaschen A und B (Fig. 3), denen ich beistehende Form gegeben habe, wird Zinksulfat gebracht, das in einem Mörser fein gerieben und mit

einigen Tropfen Wasser befeuchtet ist. Man ist dann sicher, dass die Lösung, da sie mit einem grossen Überschuss an Salz in Berührung ist, beim späteren Erwärmen gesättigt bleibt.



Umwandlungselement.

Fig. 3.

Der verjüngte Teil von *A* und *B* erlaubt die Quantität des Salzes zu einem Minimum zu reduzieren; 4 bis 5 Gramm genügen zur Füllung eines Elements, das niemals höher als zum Anfang des weiten Teiles der Flaschen angefüllt wird. Die Sättigung der Lösungen tritt bald ein; ein kleiner Apparat nimmt übrigens naturgemäss in kurzer Zeit die Temperatur des Thermostaten an, in welchem er erwärmt wird.

β. Die Verbindung zwischen den Lösungen.

Wäre nicht einer passenden Wahl dieser Verbindung das Gelingen der Methode für einen grossen Teil zuzuschreiben, so würde ich nicht ausführlich darauf eingehen.

Von theoretischem Standpunkte kann als Verbindung zwischen den beiden Lösungen jede Lösung angewandt werden, wenn sie nur keine neue Potentialdifferenz giebt und sie den Ionen die Gelegenheit bietet, sich zu bewegen. Eine metallische Verbindung ist also ausgeschlossen. Den Kontakt der Lösungen mittels einer Membran herzustellen, wurde vermieden, da eine solche, wie Worm-Müller[1]) gezeigt hat, selbst zum Entstehen elektromotorischer Kräfte Anlass giebt.

Moser wendet einen Heber an, der mit Zinksulfatlösung gefüllt ist.

Aus verschiedenen Gründen kann man eine solche Anordnung hier nicht gebrauchen. Erstens bringt die Lösung in dem Heber die Salzmassen in *A* und *B* in Berührung mit einer Flüssigkeit, deren Sättigungsgrad nicht gleichen Schritt hält mit dem des Inhaltes der Flaschen, da in der Flüssigkeit des Hebers bei Erhöhung der Temperatur nicht ein neues Quantum Salz sich lösen kann. Es entstehen demzufolge Diffusionsströme, welche sehr hinderlich sind.

[1]) Pogg. Ann. **140**, 115.

Ich versuchte dieser Schwierigkeit zu entgehen, indem ich den Heber gleichfalls mit befeuchtetem Salze anfüllte, indessen wurde dann durch Verschiebung der Salzteile während des Lösens der Kontakt unterbrochen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, diese Schwierigkeit zu lösen, wurde folgender Weg eingeschlagen, der befriedigende Resultate gab und darum stets bei Herstellung von Umwandlungselementen befolgt wurde.

Durch den Teil *ACB* einer Glasröhre von nebenstehender Form (Figur 4) wurden 15—20 dicke Wollfäden gezogen, deren Ende bei *A* und *B* ein wenig aus der Röhre ragten. Zuvor waren die Fäden mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung des sich in den Flaschen befindenden Salzes imprägniert.

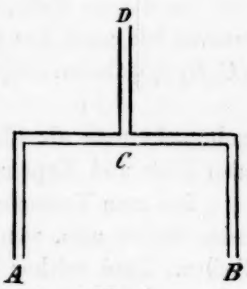


Fig. 4.

Das Ende der Wollfäden wurde dann mittels eines Glasstabs in die Salzmasse in *A* und *B* hineingedrückt, und darauf brachte man noch eine kleine Quantität des Salzes, so dass das Ende der Fäden völlig vom Salze bedeckt wurde. (Wozu diese Manipulation erforderlich ist, wird später gezeigt werden: siehe S. 63.) Das Seitenrohr *CD* dient dazu, die Wollfäden, wenn diese durch irgendwelche Ursache austrocknen, durch Eingiessen von einigen Tropfen gesättigter Lösung bei *D* aufs neue anzufeuchten; in dieser Weise wird der Kontakt, sollte er nicht mehr bestehen, wieder hergestellt.

Inzwischen sei bemerkt, dass, wenn man die Röhre bei *D* verschliesst, ein richtig hergestelltes Element sich verschiedene Monate hindurch brauchbar hält, ja sein innerer Widerstand sich nur um ein geringes ändert.

Das Durchziehen von etwa 20 Wollfäden durch das Rohr *ACB* bietet eigentümliche praktische Schwierigkeiten, welchen indessen in folgender Weise leicht abgeholfen wird.

Die Enden der Fäden werden mit einem Bindfaden zusammengebunden. Das Rohr *ACB* wird festgehalten mit dem gabelförmigen Teile nach oben gewandt; nachdem man *D* mit einem Pfropfen verschlossen hat, bringt man das Ende des Bindfadens bei *B* in das Glasrohr und hält nun das Ganze so in den Wasserstrahl der Leitung, dass das Wasser den Bindfaden in der Richtung *BCA* mit sich führt. Der Bindfaden wird dann wie nach *A* gespritzt, dort tritt er zum Rohre heraus: man erfasst ihn und zieht ihn samt den Wollfäden durch das Rohr *BCA*.

Die Elektroden.

1. Ihre Herstellung.

Zwei Arten von Elektroden wollen wir hier näher beschreiben, von welchen die eine oder die andere angewandt wird je nach der Art der Systeme, welche mittels des Umwandlungselementes untersucht werden sollen.

a. Systeme, in welchen Salze der Schwermetalle vorkommen.

In diesem Falle, z. B. Zinksulfat und Kupfercalciumacetat, das sich umwandelt nach der Gleichung[1]):

$$(C_2H_3O_2)_4CaCu.6H_2O \rightleftarrows (C_2H_3O_2)_2Ca.H_2O + (C_2H_3O_2)_2Cu.H_2O + 4H_2O,$$

gebraucht man als Elektroden das Schwermetall selbst in Stangenform, also Zink und Kupfer in diesen Fällen.

Die zum Versuche dienenden Stangen müssen vollkommen identisch sein, dürfen also, wenn man sie in dieselbe Lösung setzt, keinen Strom liefern. Zwei solcher Stäbe herzustellen, ist äusserst schwierig[2]), indes gelingt es doch sie, wenn auch nicht vollkommen identisch, dennoch insofern gleich herzustellen, dass man damit Messungen anstellen kann, welche auf vollkommene Gleichheit begründet sind. Die Stangen (aus demselben Stück gebrochen) werden mit verdünnter Säure abgespült nach vorhergehender Entfettung mittels Alkohol. Darauf bürstet man sie während einiger Zeit mit destilliertem Quecksilber, dessen Überschuss mit einem Tuche abgerieben wird.

Der grössere Teil der Stange wird mit Siegellack übergossen, welchen man mit einem heissen Glasstabe gleichmässig verteilt. Nur der untere Teil des Stäbchens wird (über eine Länge von circa $^1/_2$ cm) unbedeckt gelassen; dieser Teil bildet später die Elektrode.

Die Oberfläche der eigentlichen Elektroden ist also klein; es ist in diesem Falle leichter, zwei gleiche Oberflächen zu erzielen, als wenn man der Elektrode eine grosse Oberfläche giebt.

Indes zeigen die in dieser Weise hergestellten Elektroden noch immer eine Potentialdifferenz, wenn man sie in dieselbe Flüssigkeit eintaucht.

Um diesen Unterschied gänzlich zum Verschwinden zu bringen, brachte ich die Elektroden, durch einen Schliessungsdraht verbunden, in eine konzentrierte Lösung eines Salzes desselben Metalles, also Zink-

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 175.

[2]) Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik; L. Bleekrode, Pogg. Ann. **138**.

stäbe in Zinksulfatlösung. Der Strom, welcher dann entsteht (Heterogenitätsstrom), strebt danach hin, die Elektroden gleich zu machen. Nach längerer Zeit, manchmal nach Tagen, dann wieder nach Wochen, tritt Gleichheit ein, welche aber verschwindet, wenn man das Element ungeschlossen aufbewahrt[1]).

Metalle, welche sich bei niederer Temperatur nicht amalgamieren lassen, wie Aluminium[2]) oder Magnesium[3]), können natürlich nicht als Elektrode angewandt werden.

Da Metalle, wie Natrium und Kalium, das Wasser zersetzen, und solches gleichfalls für ihre Amalgame gilt, können sie in metallischer Form nicht gebraucht werden. Es darf nämlich an den Elektroden keine Polarisation stattfinden, die Elektroden müssen umkehrbare sein.

Nicht zu begreifen ist es daher, wie Miesler[4]) dazu kommen konnte, Natriumamalgam als Elektroden seiner Konzentrationselemente anzuwenden; die Polarisation, welche jede Messung unmöglich machte, scheint ihn in hohem Grade verwundert zu haben, während sie doch aus der leichten Zersetzbarkeit dieses Amalgames hätte vorhergesehen werden können.

Wir kommen jetzt zu dem zweiten Fall, demjenigen, wo es gilt,

b. Systeme, in welchen Salze der leichten Metalle vorkommen oder (in Hinsicht auf das über Aluminium und Magnesium Gesagte) Salze der Metalle, welche nicht amalgamiert werden können.

In diesem Falle, z. B. beim Natriumsulfat, wird man ausschliesslich solche Elektroden anwenden können, wo das SO_4 die eigentliche Elektrode bildet.

Zur Herstellung solcher Elektroden wendet man Quecksilber an[5]), das mit einem Depolarisator überschüttet ist. (In dem Falle des Natriumsulfats mit Merkurosulfat.)

Dass Elektroden dieser Gattung selten einen Heterogenitätsstrom geben werden, ist leicht abzusehen, da man ja das Quecksilber aus derselben Masse nehmen kann.

---

[1]) Gute Resultate werden auch erzielt auf galvanoplastischem Wege. Man taucht die Zinkstäbe in eine 15prozentige Zinksulfatlösung und verbindet sie mit dem negativen Pole eines Daniell-Elementes. Ist der Strom während einiger Stunden durchgegangen, so werden die Stäbe amalgamiert.

[2]) Handb. der anorganischen Chemie (1893) von Dr. O. Dammer, III, 117.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **98**, 237.

[4]) Berichte der Wiener Akademie, Juni 1887.

[5]) Nernst, Diese Zeitschr. **4**, 148.

Ein Platindraht, welcher in das Quecksilber getaucht ist, stellt die Leitung her.

Wir wollen uns jetzt mit der Frage beschäftigen, wie die Elektroden angebracht werden.

2. Das Aufstellen der Elektroden.

Haben wir ein Umwandlungselement herzustellen, worin das Metall selbst die Elektroden bildet, wie es z. B. bei Zinksulfat der Fall ist, dann werden, nachdem der verjüngte Teil von *A* und *B* (Fig. 3) mit der angefeuchteten Salzmasse gefüllt worden ist, die zuvor angefertigten Elektroden ein wenig in die Masse hineingedrückt, so dass der metallische untere Teil vollkommen vom Salze umgeben ist. Darauf wird mittels eines Spatels noch eine dünne Salzschicht in den Flaschen auf dem schon darin befindlichen Salze ausgebreitet.

Wendet man als Elektroden Quecksilber mit einem Depolarisator an, so gestaltet sich die Einrichtung folgendermassen: Der verjüngte Teil (Fig. 3) wird für ein Drittel mit destilliertem Quecksilber gefüllt. Man stellt einen Platindraht hinein, der mittels Emailglas in eine Kapillare eingeschmolzen ist. Am unteren Ende wird der Platindraht, zum besseren Kontakt, ringförmig umgebogen. Auf das Quecksilber bringt man das erforderte Merkurosalz und schüttet darauf die feuchte Salzmasse, welche vorsichtig fest angedrückt wird. Presst man zu stark, so verteilt das Quecksilber sich durch die Salzmasse und man läuft Gefahr, dass der Platindraht mit der Salzmasse in Berührung kommt; man muss dieses natürlich vermeiden.

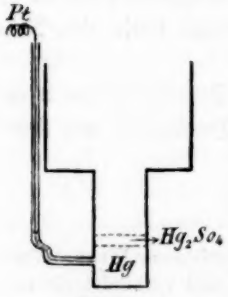


Fig. 4a.

Die Kapillare, welche den Draht umgiebt, isoliert ihn von dem ihn umgebenden Salze; am oberen Ende wird dem Draht eine Polschraube aufgesetzt.

Praktisch im Gebrauch ist auch die Form, wie sie die Figur 4a darstellt, wo die Kapillare sich ganz ausserhalb des Fläschchens befindet; eine Berührung von Platindraht und Salz ist jetzt gänzlich ausgeschlossen.

Die Biegung der Kapillare macht es möglich, den Platindraht in dem Rohre festzuklemmen, da er sonst nicht in dem Quecksilber eingetaucht bleibt und den Kontakt abbrechen würde.

Damit die Elektroden in der Stellung bleiben, welche man ihnen ein für alle Mal gegeben hat, und um ausserdem der Salzmasse (resp-

gesättigten Lösung) das Austrocknen zu verhindern, füllt man den erweiterten Teil der Fläschchen mit einem indifferenten Bindemittel an.

Paraffin ist dazu in den meisten Fällen untauglich, da dies zu leicht flüssig wird, so dass hierdurch bei der späteren Erwärmung des Elementes Störungen eintreten. Wahrscheinlich einer kapillaren Wirkung zufolge läuft das flüssige Paraffin zwischen die Teile der Salzmasse, ungeachtet seines geringen spezifischen Gewichts, und schliesst die Wollfäden ein, wodurch die Leitung dann abgebrochen wird. Nach einigen Vorversuchen (bei welchen auch Leinöl angewandt wurde, welches wohl die Elektroden nicht in ihrer ursprünglichen Stellung hält, aber dem Eintrocknen des Salzes doch vorbeugt; hier tritt dieselbe Unannehmlichkeit auf wie bei dem Paraffin: das Öl setzt sich zwischen die Salzteile und unterbricht die Leitung) habe ich mich ausschliesslich Siegellacks bedient, der einen Schmelzpunkt von circa 100° hatte. Dieser wurde in einem Schälchen dünnflüssig gemacht und darauf schnell in das Element gegossen[1]).

Wohl entzieht der heisse Siegellack der oberen Salzschicht, mit welcher er in Berührung kommt, das Wasser, doch dieses wird bald darauf wieder aus den darunterliegenden aufgenommen.

3. Das Thermometer.

Wir haben oben gesehen, dass die Temperatur der Lösungen in demjenigen Augenblicke bestimmt werden muss, wo der Konzentrationsstrom seine Richtung ändert, null wird. Da nun die beiden Teile *A* und *B* des Umwandlungselementes während des Versuches in demselben Bade erwärmt werden, ihre Temperatur also fortwährend die nämliche ist, so folgt hieraus, dass es genügt, die Temperatur der Lösung in einem der Teile des Elementes zu bestimmen. Aus später zu erläuternden Gründen wurde das Thermometer stets in *B* eingesetzt.

Angewandt wurden die Thermometer aus dem „Satze“ von Anschütz; die Dimensionen dieser Thermometer sind derart, dass die Kugel sich ganz im verjüngten Teile des Elementes befinden kann, also an allen Seiten von gesättigter Lösung umgeben ist. Mit der Lupe konnte die Temperatur auf ein Zehntel Grad bestimmt werden. Während der Experimente wurden die Thermometer häufig kontrolliert; die Korrekturen werden später bei jeder Temperaturangabe in Rechnung gezogen werden.

[1]) Wenn man das Element auseinandernehmen will, so hat man den weiten Teil der Flaschen nur über einer Flamme zu erwärmen. Der Lackcylinder lässt sich in dieser Weise samt den Elektroden herausheben.

Da die Thermometer nicht geschont bleiben, wenn man sie in den Lack einschmilzt, wie solches mit den Elektroden stattfindet, wurde, ehe der flüssige Lack in *B* eingegossen wurde, ein kleines Glasröhrchen, an beiden Seiten offen, mit seinem unteren Teil in die Salzmasse gedrückt.

Nachdem der Siegellack eingegossen und hart geworden war, konnte man durch dieses Rohr das Thermometer in die gesättigte Lösung (resp. Salzmasse) tauchen.

Ein Blatt Guttaperchapapier, welches um das Thermometer gewickelt war, fördert dessen Schliessung in dem Röhrchen und beugt dem Wasserverlust vor.

Der Thermostat.

Während der Dauer des Versuchs steht das ganze Umwandlungselement in einem Thermostaten.

Ist die Temperatur von *A* und *B* nicht die gleiche, so entsteht ein Thermostrom, der die Vorgänge, um welche es sich hier handelt, trübt [1]).

Das Element wird in den Thermostaten gestellt, auf einer kleinen eisernen oder hölzernen Bank, deren obere Fläche zwei Öffnungen hat, worin die Fläschchen *A* und *B* passen, welche beinahe bis zu ihrem Rand im Wasser hängen. Damit sie nicht hinunterfallen können, ist der Rand von einem dicken Guttapercharing umgeben, mittels welchem sie in den Löchern der Bank ruhen.

Der Thermostat war einer nach Ostwald [2]), der Gasregulator ein Reichertscher. Auf das Wasser wurde, zur Erreichung einer konstanten Temperatur, etwas Leinöl gegossen.

In dieser Weise war es auch bei ziemlich hohen Temperaturen möglich, die Temperatur auf ein Zehntel Grad konstant zu erhalten.

Das Galvanometer und der Rheostat.

Die Stromrichtung und, wie sich zeigen wird, die Intensitätsänderungen wurden mittels eines astatischen Spiegelgalvanometers (Widerstand ca. 6000 Ohm) von Thomson untersucht, welches auf einer eingemauerten Konsole aufgestellt war.

Damit der Strom nur während jeder Ablesung laufen konnte, war in der Leitung (siehe Fig. 5) ein Schlüssel eingeschaltet, und um die

[1]) Wild, Pogg. Ann. **103**, 375 (1858) und Bleekrode, Pogg. Ann.; auch Nernst, Diese Zeitschr. **4**, 169.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 561.

Abweichungen des Spiegelbildes auf der Skala halten zu können, ein Schraubenrheostat nach Engelmann[1]).

Dieses so besonders praktische Instrument gestattete mir nach Belieben Widerstände zwischen 80 und 50000 Ohm ein- oder auszuschalten.

Herrn Prof. Julius in Amsterdam, der mich auf dieses Instrument aufmerksam gemacht hat, spreche ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Schaltung der Apparate ist in Fig. 5 angegeben.

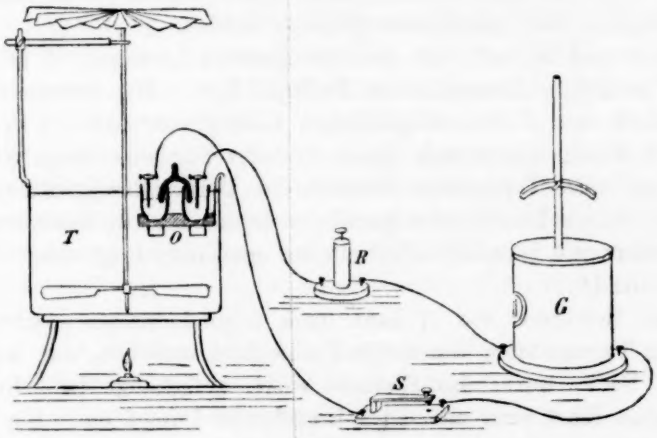


Fig. 5.

T = Thermostat O = Umwandlungselement R = Schraubenrheostat S = Schlüssel G = Galvanometer.

B. Ausführung des Versuches.

Gilt es z. B. die Bestimmung der Umwandlungstemperatur des Zinksulfats, nach der Gleichung

$$ZnSO_4.7H_2O \rightleftarrows ZnSO_4.6H_2O + H_2O,$$

so untersucht man erstens nach Herstellung eines Umwandlungselements in der oben beschriebenen Weise, ob der Heterogenitätsstrom gänzlich verschwunden ist. Dazu wurde das Element in den Thermostaten gestellt bei Zimmertemperatur. Hat es die Temperatur des Wassers angenommen, so wird die Schaltung, wie es die Fig. 5 angiebt, gemacht und der Strom durch Hinunterdrücken des Schlüssels S geschlossen. Eine etwaige Ungleichheit der Elektroden zeigt sich dann

[1]) Arch. Néerland. 22, 1887 und Diese Zeitschr. 2, Referat Nr. 49.

an der Abweichung der Galvanometernadel. Ist die Abweichung eine grosse, so wird das Galvanometer ausgeschaltet und hält man den Strom längere Zeit hindurch (manchmal Tage oder Wochen) geschlossen. Bleibt dann noch eine kleine Abweichung übrig, so untersucht man, ob sie konstant ist. Ist solches der Fall, so kann das Element sofort zum Experiment dienen.

Es hat sich nämlich im Laufe meiner Untersuchungen herausgestellt, dass diese kleine Abweichung während des ganzen Versuches konstant bleibt und also als Korrektur in Rechnung gezogen werden kann. Sollte sie nicht konstant sein, so muss der Strom abermals während längerer Zeit geschlossen gehalten werden.

In A und B sind jetzt noch die gleichen Lösungen, in beiden Gefässen gesättigte Lösungen von $ZnSO_4.7H_2O$. Wir verwandeln jetzt den Inhalt von A in eine gesättigte Lösung von $ZnSO_4.6H_2O$; man erreicht dieses, indem man diesen Teil des Elements einige Zeit hindurch auf einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes erhält. Da wir diesen Punkt indes gerade nicht kennen, so wählen wir eine Temperatur, die jedenfalls oberhalb der gesuchten liegt, hier z. B. 60 bis 70 Grad [1]).

Das Erwärmen von A kann dann folgendermassen geschehen: A wird im Thermostaten von einem Becherglase umgeben, das unter der kleinen Bank, worin das Element steht, aufgehängt ist. In dieses Becherglas führt man aus einer Kochflasche Dampf ein. Ein kleiner Asbestschirm, in dem Wasser des Thermostaten zwischen dem Becherglas und B aufgestellt, schliesst Erwärmung von B aus.

Da das Quantum Salz und Lösung in A ein geringes ist, wandelt das sich darin befindende System in kurzer Zeit in das andere um.

Vollständige Umwandlung ist notwendig, denn wenn auch nur die geringste Spur an $ZnSO_4.7H_2O$ zurückbleibt, so leitet diese bekanntlich den Rückgang des Salzes $ZnSO_4.6H_2O$ ein, sobald wir, wie später geschehen wird, A unterhalb der Umwandlungstemperatur abkühlen [2]).

Nach der Erwärmung (welche auch wohl in anderer Weise vorgenommen wird, worüber später) wird das Becherglas, welches A umgiebt,

---

[1]) In den meisten Fällen kann man mittels eines Vorversuches den Punkt näherungsweise bestimmen.

[2]) Schliesst man während der Erwärmung von A den Strom, so macht die Galvanometernadel einen Ausschlag, welcher abhängig ist von dem Temperaturunterschiede zwischen A und B. Dieser Strom ist ein Thermostrom (siehe S. 64). Er hat für uns kein weiteres Interesse, da die Messungen, um welche es sich hier handelt, immer ausgeführt werden, wenn A und B dieselbe Temperatur haben.

fortgenommen. *A* nimmt dann wieder die Temperatur des Thermostaten, d. h. die von *B* an.

Unterdessen hat man den Thermostaten auf eine Temperatur gebracht von 4 bis 5 Grad unterhalb des vermutlichen Umwandlungspunktes. Mehr als 4 bis 5 Grad soll man lieber nicht nehmen, da ja dann die Wahrscheinlichkeit, dass das System $ZnSO_4.6H_2O$ sich wieder in das bei dieser Temperatur stabile $ZnSO_4.7H_2O$ umwandelt, eine zu grosse wird.

Bei einem Versuche mit Zinksulfat wurde der Thermostat auf 35·6° gebracht und darauf längere Zeit hindurch gehalten.

Die Abweichung, welche die Galvanometernadel jetzt zeigt, ist die Folge des Konzentrationsstromes, welchen wir untersuchen, und welcher dadurch entsteht, dass sich in *A* eine gesättigte Lösung von $ZnSO_4.6H_2O$, in *B* eine von $ZnSO_4.7H_2O$ befindet, beide bei 35·6°.

Bleibt unter diesen Verhältnissen die Abweichung der Nadel konstant, so ist dieses der Beweis dafür, dass die Lösungen bei der gegebenen Temperatur gesättigt sind und sich ihre Zusammensetzung nicht ändert.

Jetzt lassen wir die Temperatur des Thermostaten äusserst langsam steigen; äusserst langsam, damit wir fortwährend gesättigte Lösungen behalten.

Jede fünf Minuten wird der Strom geschlossen und der (für den Heterogenitätsstrom korrigierte) Ausschlag der Nadel notiert. Dieser wird beim Steigen der Temperatur fortwährend ein kleinerer, bis endlich eine Temperatur eintritt, bei welcher sich die Richtung des Ausschlages ändert. Mittels Interpolation findet sich dann die Temperatur, bei welcher die Abweichung Null ist: die Umwandlungstemperatur.

Wenn man viele Ablesungen macht, wenn der Ausschlag ein kleiner geworden ist, so kann man die Temperatur, bei welcher er null ist, sehr enge einschliessen. So fand ich bei einem Versuche mit $Na_2SO_4.10H_2O$:

Temperatur	Teile der Skala
32·7°	13·5 links
32·9	3·0 rechts

so dass durch direkte Ablesung, ohne Interpolation, der Umwandlungspunkt innerhalb 0·2° bekannt ist.

Setzt man die Erwärmung fort, so nimmt im Anfange der Ausschlag der Nadel zu, um endlich wieder auf null zu kommen[1]): die Systeme in *A* und *B* sind die gleichen geworden.

Obwohl ich bei dieser qualitativen Untersuchung das Galvanometer nur als qualitatives Instrument gebraucht habe, um nämlich damit die

[1]) Siehe die Erklärung auf Seite 57.

Änderung der Stromesrichtung festzustellen, so ist es hier doch am Platze, besonders in Hinsicht auf die soeben genannte Interpolation, auf einige quantitative Beziehungen hinzuweisen, welche bei dem Versuche bestehen.

Wenn wir uns dem Umwandlungspunkte nähern (die Messungen, welche dann gemacht werden, sind gerade die wichtigsten), so werden die Ausschläge der Nadel klein.

Noch sei darauf aufmerksam gemacht, dass das Galvanometer für Spiegelablesung eingerichtet war und äusserst kleine Ausschläge, also noch deutlich messbare Verschiebungen des Spiegelbildes hervorrufen.

In dem Falle, wo die gemessenen Winkel klein sind, sind wir berechtigt die Stromintensität dem Ausschlagwinkel direkt proportional zu setzen, also $J = C\alpha$,
wo J die Intensität, α der genannte Winkel, C die Konstante des Galvanometers ist.

Ist nun weiter der Ausschlag (n Skalenteile) klein im Verhältnisse zur Distanz des Spiegels zur Skala, so können wir α direkt proportional mit n setzen, also $J = C'n$,
wo C' eine neue Konstante ist.

Die Interpolation, von welcher oben die Rede war, darf also ohne Bedenken ausgeführt werden.

Wie man die Ausschläge der Nadel anwenden könnte zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Umwandlungselements, wird im quantitativen Teile dieser Abhandlung näher auseinandergesetzt werden.

Anwendung der elektrischen Methode.

Von besonderem Interesse sind auf dem Gebiete der kondensierten Systeme folgende Fälle:

1. Krystallwasserverlust,
2. Doppelsalzbildung,
3. Doppelte Zersetzung,
4. Polymorphie.

Die Wahl der Reaktionen, welche auf diesem Wege untersucht werden können, wird durch gewisse Ursachen, welche wir weiter unten kennen lernen werden, einigermassen eingeschränkt.

1. Krystallwasserverlust.

a. Die Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes.

Dieses Salz eignet sich besonders als Beispiel der Anwendung der neuen Methode, weil seine Umwandlungstemperatur von verschiedenen

Forschern auf ganz verschiedenen Wegen bestimmt worden ist. Ausserdem stimmen ihre Resultate sehr gut untereinander.

Es gilt hier also folgende Zersetzung:

$$Na_2SO_4.10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

Die Elektroden des Umwandlungselementes bestanden aus destilliertem Quecksilber, worauf ein geringes Quantum Merkurosulfat (von Merck in Darmstadt) geschüttet war.

Das Salz im Elemente wurde nur äusserst wenig angefeuchtet, da ja bei der stattfindenden Zersetzung später Wasser frei wird.

Nachdem das Element in den Thermostaten gesetzt worden war, untersuchte ich, ob der Kontakt innerhalb des Elementes ein vollkommener war.

Hierzu wurde der eine Pol des Galvanometers verbunden mit der Polschraube in A (Fig. 3), der andere Pol des Galvanometers mit dem Wollfaden, welcher A und B verbindet. Dieses kann ausgeführt werden, indem man den zweiten Zuleitungsdraht des Galvanometers in das Glasrohr bringt. In dieser Weise arbeitet dann A als Element an sich und giebt der Galvanometernadel einen Ausschlag, wenn der Kontakt in Ordnung ist. Darauf verbindet man den ersten Zuleitungsdraht des Galvanometers mit der Polschraube in B und untersucht, ob sich wieder ein Ausschlag der Nadel zeigt, jetzt indes in der entgegengesetzten Richtung. Ist solches der Fall, so kann man das Element gebrauchen.

Das hier gebrauchte Element zeigte bei $\pm 30°$ eine Abweichung von 3·5 Skalenteilen nach links, welche durch den Heterogenitätsstrom verursacht wurde.

A wurde nun während $1^1/_2$ Stunden in der eben beschriebenen Weise erwärmt, dann wurde das Becherglas, welches A umgab, fortgenommen und der Thermostat (also A und B) auf 27° gebracht.

T	t	α	T	t	α
3 Uhr 15 Min.	27·7°	— 118	5 Uhr 30 Min.	34·1°	74·5
20	7	— 128·5	35	35·9	61·5
30	5	— 131·5	40	38·9	43
4 „ 25	29·7	— 122·5	45	40·9	33·5
30	30·3	— 104·5	50	42·5	27
40	9	— 87	55	44·3	22
50	31·6	— 60·5	6 „ 5	48·4	10·5
57	32·1	— 38·5	—	50·9	7
5 „ 5	7	— 10	—	53·9	5
10	9	+ 6·5	—	56·9	5
15	33·2	18·5	—	59·9	0
20	4	35	—	60·9	0
25	7	56	—	61·9	0

In der vorstehenden Tabelle gebe ich unter T die Zeit, unter t die (korrigierte) Temperatur, unter α die Abweichungen der Nadel, welche korrigiert sind in der auf Seite 65 besagten Weise.

Diskussion. Die anfänglichen Unregelmässigkeiten in den Werten von α (eine Zunahme, während die Temperatur konstant ist) sind als Nachwirkung der Erwärmung der Lösung in A zu betrachten; sobald die Temperaturen von A und B die nämlichen sind, tritt beim Ansteigen der Temperatur eine Abnahme des Ausschlages der Nadel ein.

Bei $32^{0}{\cdot}7$ ist die Abweichung 10 Skalenteile nach links, bei $32^{0}{\cdot}9$ schon 6·5 Teile nach rechts. Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also zwischen $32^{0}{\cdot}7$ und $32^{0}{\cdot}9$ oder (nach Interpolation) bei $32^{0}{\cdot}8$.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur sehen wir die Abweichung der Nadel nach der anderen Seite hin anwachsen, bis sie bei $34^{0}{\cdot}1$ ein Maximum erreicht; darauf wird sie fortwährend kleiner, bis endlich bei $\pm 60^{0}$ der Konzentrationsstrom ganz verschwindet, die Lösungen sind wieder identisch geworden.

Wenn man oberhalb der Umwandlungstemperatur gekommen ist, darf man die Erwärmung von A und B schnell stattfinden lassen. Wohl setzt man sich dadurch der Gefahr aus, dass die Lösungen ungleich schnell erwärmt werden und die Abweichung, welche man abliest, nicht allein dem Konzentrationsstrom, sondern auch einem Thermostrome zufolge entsteht; indes macht dieses keine weiteren Schwierigkeiten, da die fortgesetzte Erwärmung nur dazu dient zu untersuchen, ob die Korrektion für den Heterogenitätsstrom, welcher am Anfange des Experimentes noch bestand, nach dem Versuche, wenn der Inhalt von A und B wiederum der nämliche ist, konstant geblieben ist. Sobald die Nadel bei der schnellen Erwärmung den Nullpunkt erreicht hat, nimmt man die Flamme fort, bietet A und B die Gelegenheit dieselbe Temperatur anzunehmen und untersucht, ob die Ausweichung der Nadel konstant geblieben ist.

Trägt man die Ausschläge der Nadel auf die Ordinate, die Temperatur auf die Abscisse eines geradwinkligen Koordinatensystems auf, so entsteht die Kurve in Fig. 6, vorgestellt, wo der Schneidepunkt mit der Abscisse die Umwandlungstemperatur ergiebt.

Für Punkte, welche unweit dieser Temperatur liegen, giebt diese Kurve zu gleicher Zeit den Verlauf der Stromstärke an.

In der nachstehenden Tabelle findet man eine Zusammenstellung der auf verschiedenen Wegen von verschiedenen Forschern gefundenen Umwandlungstemperatur des Glaubersalzes.

Methode	Umwandlungstemperatur
Löslichkeitsmethode (Löwel-Gay-Lussac)	32·65°
Löslichkeitsmethode (Mulder)	32·75 bis 33°
Dampfspannungsmethode (van't Hoff und van Deventer)	32·6°
Elektrische Methode (Cohen)	32·8°

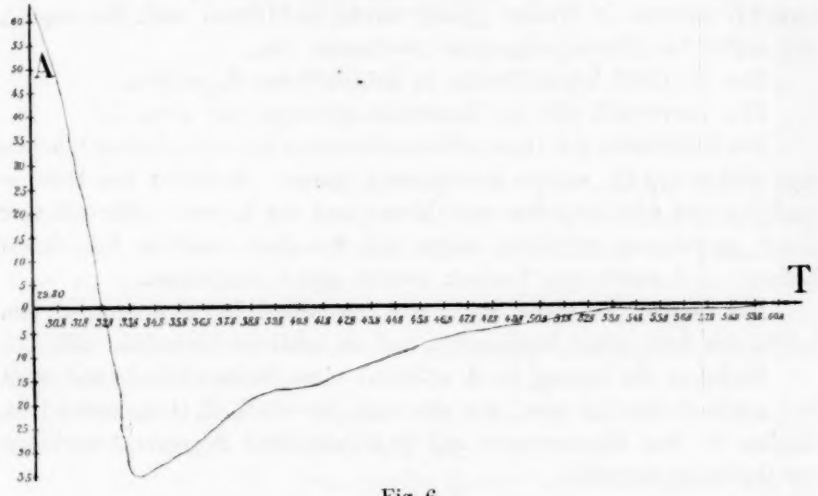


Fig. 6.

b. Die Umwandlungstemperatur des Kadmiumchlorids.

Die Umwandlung, von welcher hier die Rede ist, ist folgende:

$$CdCl_2.2H_2O \rightleftarrows CdCl_2.H_2O + H_2O.$$

In der chemischen Litteratur finden sich nur wenige Angaben über dieses Salz. Stromayer und John beschreiben das Salz mit zwei Molekeln Krystallwasser als durchsichtige geradwinklige Säulen, welche in der Wärme leicht verwittern und sehr löslich in Wasser sind. Das Salz entsteht, wenn eine Lösung des Kadmiumchlorids bei Zimmertemperatur eingeengt wird. Findet solches bei hoher Temperatur statt, so entsteht das Monohydrat.

Das Dihydrat sieht dem Monohydrat sehr ähnlich, so selbst, dass Thomsen, wie es scheint, bei seinen kalorimetrischen Bestimmungen beide verwechselt, worauf Pickering aufmerksam gemacht hat[1]).

Hauer[2]) stellte die Zusammensetzung des Salzes mit dem grösseren Wassergehalte fest und fand dieselbe $CdCl_2$, $2H_2O$.

[1]) Journal of the Chemical Society 1887, Transactions pag. 75.

[2]) Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften zu Wien **13**, 449.

Über die Temperatur, bei welcher die eine Molekel Wasser austritt, die Umwandlungstemperatur also, finden sich meines Wissens nirgends Angaben.

Ich habe mir daher als Ziel gesetzt die neue elektrische Methode anzuwenden zur Feststellung dieser Temperatur.

Das benutzte Salz war bereitet aus dem Monohydrat (von Marquart), welches in Wasser gelöst wurde und dann, nach Einengung, sich selbst bei Zimmertemperatur überlassen war.

Das Dihydrat krystallisierte in gutgebildeten Krystallen.

Ein Vorversuch gab als Umwandlungstemperatur etwa 35°.

Die Elektroden des Umwandlungselementes waren Kadmiumstäbchen (von Schuchard), welche amalgamiert waren. Nachdem der Heterogenitätsstrom verschwunden war (hierzu war das Element während vier Tagen geschlossen gehalten), zeigte sich die oben erwähnte Korrektion konstant und wurde der Versuch sodann gleich ausgeführt.

Bei diesem Versuche tritt eine eigentümliche Erscheinung ein, welche ich hier näher beschreiben und zu erklären versuchen will.

Nachdem die Lösung in *A* während einer halben Stunde auf etwa 80° erwärmt worden war, um das Salz in $CdCl_2.H_2O$ umzuwandeln, brachte ich den Thermostaten auf 34·8° und fand folgende Ausschläge der Galvanometernadel:

Temperatur	Ausschlag der Nadel
34·8°	38·
35·1	8·5
3	5·5
6	3·5
8	0·5
36·1	— 4

Aus diesen Zahlen würde man schliessen, dass die gesuchte Temperatur 35·8° bis 36·1° wäre.

Als nun indessen der Thermostat abgekühlt wurde bis etwa 34·7° und man darauf die Temperatur wieder steigen liess, wurde gefunden:

34·8°	2
9	0
35·1	— 2
4	— 6

woraus man auf 35·1° bis 35·4° schliessen würde.

Um nun zu untersuchen, ob eine Wiederholung des Erwärmens weiteren Einfluss übt, wurde wiederum abgekühlt und aufs neue erwärmt.

33·9°	3·5
34·1	2·5
4	1
7	— 4

Wiederholung ergab:

Temperatur	Ausschlag der Nadel
33·7°	3
9	1·5
34·1	0·5
3	— 1

Ein letzter Versuch:

33·7	2
34·05	0
1	— 0·5
7	— 6

Während also die vorhergehende Bestimmung den gesuchten Punkt zu 34·1° ergab, finden wir ihn jetzt auf 34·05°. Eine Wiederholung der beschriebenen Manipulation scheint keinen Einfluss auf den gefundenen Wert zu haben.

Folgende Erklärung dieser Erscheinung möge daraufhin zeigen, dass die beschriebenen Versuche beweisen, dass der gesuchte Umwandlungspunkt bei 34·1° liegt.

Bekanntlich sind die Geschwindigkeiten, mit welchen verschiedene Salze eine gesättigte Lösung bilden, sehr verschiedene.

Nur in demjenigen Falle, wo die genannten Geschwindigkeiten für beide Salzmodifikationen, welche sich im Umwandlungselement befinden, dieselben sind, wird die Nadel den Nullpunkt erreichen in dem nämlichen Augenblicke, wo die Umwandlungstemperatur eintritt. Besteht ein Unterschied in diesen Geschwindigkeiten, so wird das eine System im Sättigungsgrad bei dem anderen zurückbleiben, und wird man einmal bei der Erwärmung eine zu hohe, dann wiederum eine zu niedere Temperatur finden als solche, bei welcher die Lösungen dieselbe Konzentration haben.

Beim Glaubersalze trat eine solche Abweichung nicht ein, wie denn auch bekanntlich bei diesem Salze die Geschwindigkeit der Sättigung für beide Modifikationen die nämliche ist. Später werden wir beim Astrakanit und Zinksulfat dergleichen Abweichungen finden. (Beim Astrakanit im entgegengesetzten Sinne.)

Nachdem die Umwandlungstemperatur auf elektrischem Wege festgestellt war, wurde sie auch zur Kontrollierung des gefundenen Wertes dilatometrisch bestimmt.

Herrn Dr. Kooy, welcher so liebenswürdig war, diesen Versuch für mich auszuführen, bringe ich an dieser Stelle dafür meinen besten Dank.

Seinen Zahlen entnehme ich Folgendes:

Steigung der Ölsäule pro Grad ± 6 mm.

Zeit	Temperatur	Höhe der Ölsäule
4 Uhr 50 Min.	33·70°	333 mm
5 „	70	334 „
20 „	68	336 „
7 „ 35 „	72	349·5 „

Der Thermostat, in welchem das Dilatometer eingetaucht war, wurde nun auf 33° gebracht.

7 Uhr 57 Min. abends	33	°	342 mm
8 „ 10 „	33		340 „
25 „	33		338 „
45 „	32·85		327 „
9 „	33		325 „
10 „ 20 „	33·20		317·8 „
11 „ 20 „ (am folg. Tage)	32·85		301·5 „
5 „ 15 „	32·93		288 „

Aus dem dilatometrischen Versuche ergiebt sich die gesuchte Temperatur also zu 33° bis 33·72°, während die elektrische Methode 34·10° gab.

Diese Resultate, auf ganz verschiedene Weise erzielt, sind befriedigend. Der Unterschied ist von derselben Ordnung, wie der in früher von andern Autoren untersuchten Fällen, wie sich aus nachstehender Tabelle zeigt, worin ich eine Übersicht gebe von den Untersuchungen, welche die Umwandlungstemperatur des Astrakanit betreffen.

van't Hoff[1]) und van Deventer haben diese Temperatur auf dilatometrischem Wege und nach der Dampftensionsmethode ermittelt, während Bakhuis Roozeboom[2]) sich der Löslichkeitsbestimmung bedient hat.

Methode	Beobachtete Umwandlungstemperatur	Beobachtet von
Dilatometrisch	20·6° bis 21·6°	van't Hoff und van Deventer
Dampfspannung	20·4°	do.
Löslichkeit	22°	Bakhuis Roozeboom

Zum Vergleiche folgende Übersicht von den Bestimmungen bei Kadmiumchlorid:

Dilatometrisch	33° bis 33·72°	Kooy
Elektrisch	34·10°	Cohen

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 169.

[2]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Pas **6**, 342.

c. Die Umwandlungstemperatur von Zinksulfat.

Hier gilt es folgende Umwandlung:

$$ZnSO_4 . 7\,H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6\,H_2O + H_2O.$$

E. Wiedemann[1]) hat hier die Umwandlungstemperatur auf dilatometrischem Wege ermittelt; er schloss diese Temperatur zwischen 38·4° und 43·2° ein. Da seine Untersuchungen indes nicht die genaue Feststellung des Umwandlungspunktes bezweckten, gab er sich mit diesen weiten Grenzen zufrieden.

Ich habe auf dilatometrischem Wege den Umwandlungspunkt eines Präparates bestimmt, welches einige Male umkrystallisiert war, und fand, dass die Umwandlung zwischen 38·2° und 39·1° eintrat.

Dann wurde später ein anderes Dilatometer und ein Umwandlungselement mit feuchtem Zinksulfat gefüllt. Bei diesem Versuch trat eine gleiche Verzögerung ein, wie sie beim Kadmiumchlorid beschrieben ist. Sowohl der dilatometrische, als der elektrische Versuch ergaben nach der ersten Erwärmung eine zu hohe Umwandlungstemperatur und wohl, merkwürdigerweise, gleich viel zu hoch (+3°), während der Unterschied zwischen den nach diesen verschiedenen Methoden gefundenen Temperaturen von derselben Ordnung war wie früher (0·3°). Folgende Zahlen illustrieren dieses:

Temperatur des Dilatometers	Stand des Dilatometers	Temperatur des Elementes	Abweichung der Nadel
41·10°	130·2	39·60°	29
20	132·0	70	29·5
40	133·5	80	26·0
52	135·2	40·00	27·0
60	137·2		
72	140·3	20	24·5
80	144·0	40	20·0
88	149·0	40+	22·0
42·05	155·0	60+	15·0
20	159·5	70—	17·0
32	165·0	80	12·5
50	174·8	41·+	10·5
60	183·0	—	—
80	189·5	20	8·5
90	199·8	40	9·5
43·05	209·0	60	7·0
20	219·2	60+	6·0
25	227·5	70	4·5
40	232·3	80	5·0
45	237·80	80+	3·0
58	242·0	42·—	1·0
60	245·10		

[1]) Wied. Ann. (N. F.) **17**, 572. 1882.

Temperatur des Dilatometers	Stand des Dilatometers	Temperatur des Elementes	Abweichung der Nadel
44·00°	249·10	30°	— 6·5
44·85	255·60	43·10	— 20
45·70	261.30	80	— 36·5
46·60	267·00	44·70	— 40·0
47·40	272·30	45·40	— 48·0
48·00	275·80	46 +	— 38·0
70	280·50	80	— 24·0

Nach weiterem Erwärmen kehrte die Nadel nach dem Nullpunkt zurück.

2. Doppelsalzbildung.

Zu den Fällen, welche in diese Rubrik gehören, ist die Umwandlung des Astrakanit zu rechnen. Es handelt sich dabei um folgenden Vorgang[1]):

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + MgSO_4 . 7\,H_2O \rightleftarrows Na_2Mg(SO_4)_2 . 4\,H_2O + 13\,H_2O.$$

Schon oben ist darauf hingewiesen worden, dass van't Hoff und van Deventer die Umwandlungstemperatur auf 20·6° bis 21·6° (resp. 21·4), Bakhuis Roozeboom auf 22° bestimmt hat.

Auch auf elektrischem Wege wurde diese Temperatur ermittelt. Die Elektroden des angewandten Umwandlungselements waren hier dieselben, wie die in dem Falle des Glaubersalzes. Das Element wurde gefüllt mit einer Mischung von $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ und $MgSO_4 . 7\,H_2O$ in molekularem Verhältnisse. Von vornherein war dieser Mischung, zwecks Erleichterung der Umwandlung, etwas Astrakanit zugesetzt worden.

Nach der Füllung bestand kein Heterogenitätsstrom. Bei diesem Versuche trat eine gleiche Erscheinung ein wie beim $CdCl_2$, nur im entgegengesetzten Sinne. Die Nadel erreichte den Nullpunkt

nach der ersten Erinnerung bei 20·3°
„ „ zweiten „ „ 20·7 bis 20·9°
„ „ dritten „ „ 20·8°
„ „ vierten „ „ 20·9°,

aus welchen Zahlen wir auf die Umwandlungstemperatur 20·7°—20·9° schliessen.

Nachstehende Tabelle giebt die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate:

Methode	Beobachtete Umwandlungstemperatur	Beobachter
Dilatometrisch	20·6 bis 21·6°	van't Hoff und van Deventer
Dampfspannung	21·4°	do.
Löslichkeit	22°	Bakhuis Roozeboom
Elektrisch	20·7 bis 20·9°	Cohen

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 170.

3. Doppelte Zersetzung.

Untersucht wurde hier folgende Zersetzung:

$$2\,MgSO_4.7\,H_2O + 2\,NaCl \rightleftarrows MgNa_2(SO_4)_2.4\,H_2O + MgCl_2.6\,H_2O + 4\,H_2O,$$

deren Umwandlungstemperatur von van't Hoff und van Deventer auf 31° bestimmt ist[1]).

Es wurde hierzu ein Umwandlungselement zusammengestellt mit Quecksilber-Merkurosulfatelektroden, während die Salzmischung aus $MgSO_4.7\,H_2O$, $NaCl$ und Astrakanit bestand.

Nachdem nun eines der Fläschchen des Elements während zwei Stunden auf 70—80° erwärmt war, wurde es wieder auf die Temperatur des Thermostaten abgekühlt. Folgende Ablesungen wurden gemacht:

Temperatur	Ausschlag der Nadel
28·6°	134·5
6+	136·5
8	139·5
29·	142
4	146
4+	147
6	149·5
8	151·5
30·2	154
4	155
6	156·5

Der Ausschlag der Nadel nimmt also mit der Temperatur zu; ein Nullpunkt, wo der Konzentrationsstrom verschwindet, konnte nicht festgestellt werden. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass bei der hohen Temperatur, welcher das eine Fläschchen ausgesetzt gewesen ist, das $MgSO_4.7\,H_2O$ sich in $MgSO_4.6\,H_2O$ verwandelt hat und infolgedessen die erwünschte Umwandlung nicht eingetreten ist.

Zur Durchführung einer Untersuchung der korrespondierenden Zersetzung:

$$Na_2SO_4.10\,H_2O + 2\,KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + 2\,NaCl + 10\,H_2O,$$

deren Umwandlungstemperatur von van't Hoff und Reicher[2]) auf 3·7° festgesetzt ist, habe ich noch nicht Zeit finden können. Vielleicht kann sie uns über den vorliegenden Fall Näheres lehren.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 175.
[2]) Diese Zeitschr. **3**, 482.

4. Polymorphe Körper.

Nicht alle hierher gehörigen Körper eignen sich (aus später zu erläuternden Gründen) zur elektrischen Untersuchung.

Wenn $ZnSO_4 . 7\,H_2O$ bis ungefähr 38° erwärmt wird, wandelt es sich, wie wir gesehen haben, in $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ um, während sich eine Molekel Wasser abspaltet. E. Wiedemann hat in seiner oben citierten Arbeit gezeigt, dass $ZnSO_4 . 6\,H_2O$ bei 69° seine Krystallform ändert, eine Umwandlung, welche dilatometrisch verfolgt werden kann, da sie von einer starken Volumverkleinerung begleitet wird. Dergleichen Erscheinungen wurden von Wiedemann beim Magnesiumsulfat konstatiert, von Lecoq de Boisbaudran und Lobry de Bruyn beim Nickelsulfat.

Da solche Modifikationen, die in ihrer Krystallform verschieden sind, zugleich eine verschiedene Löslichkeit aufweisen, welche bei der Umwandlungstemperatur für beide dieselbe wird, so kann man sich auch hier wieder des Verschwindens des Konzentrationsstromes, welcher zwischen den Lösungen dieser Modifikationen läuft, bedienen als Indikator des Eintretens dieser Temperatur.

IV. Brauchbarkeit der elektrischen Methode. Vor- und Nachteile ihrer Anwendung.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der neuen Methode wollen wir untersuchen, welche Bedingungen für ihre Anwendbarkeit gemacht werden müssen.

Erstens müssen die Systeme, welche sich ineinander umwandeln sollen, löslich sein in einer die Elektrizität leitenden Flüssigkeit; im entgegengesetzten Falle würde ja der Konzentrationsstrom nicht zustande kommen. Ist die Flüssigkeit ein schlechter Leiter, so wird die Methode dadurch an Empfindlichkeit verlieren, da dann infolge des grossen inneren Widerstandes des Elements die Ausschläge der Galvanometernadel klein, die Änderungen darin also weniger deutlich sichtbar sein werden. Wenn man dann indessen statt der Stromstärke des Elements seine elektromotorische Kraft misst[1]), so behält die Methode ihre Empfindlichkeit.

Wir wenden uns jetzt zu den Bedingungen, welche in Hinsicht auf die Elektroden erfüllt sein müssen.

Wo man Elektroden aus Schwermetallen anwenden kann, welche sich amalgamieren lassen, giebt es keine weiteren Schwierigkeiten.

[1]) Siehe weiter unten.

Handelt es sich indes um Metalle, welche nicht selbst als Elektroden gebraucht werden können, und welche in den zu untersuchenden Systemen gebunden sind an ein Säureradikal, welches mit Quecksilber eine nicht schwer lösliche Verbindung bildet, so kann die Methode keine Anwendung finden, da in einem solchen Falle ausser Metallelektroden auch solche nach dem Schema Quecksilber, schwer lösliches Quecksilbersalz ausgeschlossen sind.

Bei einigen polymorphen Körpern, z. B. wie bei Quecksilberjodid Kupferjodür[1]), ist die Untersuchung auf diesem Wege noch aus einem andern Grunde ausgeschlossen. Diese haben nämlich die Eigenschaft, nach Abkühlung unterhalb der Umwandlungstemperatur sofort in die Modifikation, welche unterhalb dieser Temperatur die stabilere ist, zurückzugehen.

So schnell findet diese Rückbildung statt, dass der soeben genannte Körper von Th. Hess[2]) zur Konstruktion eines Thermoskopes angewendet worden ist.

Die soeben beschriebenen Einschränkungen sind zu gleicher Zeit die Nachteile der elektrischen Methode. Wo man sie anwenden kann, bietet sie bestimmte Vorteile.

Es ist früher darauf hingewiesen worden, dass das Quantum Substanz, welches bei der elektrischen Untersuchung gebraucht wird, ein geringes ist, ein Vorteil, welcher sich nur bei der Dampftensionsmethode wiederfindet. Die Empfindlichkeit der Methode ist eine grosse, wie solches aus der Tabelle auf Seite 69 ersichtlich ist. Ist von einer bestimmten Umwandlung die Temperatur auf dilatometrischem oder auch auf anderem Wege innerhalb weiter Grenzen festgestellt worden, so kann, wo solches nötig ist, die elektrische Methode dazu dienen, diese Grenzen enger zu machen, enger selbst, als solches auf anderem Wege möglich wäre.

Endlich, und auch dieses hat seine Vorteile, kann eine Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf elektrischem Wege schneller ausgeführt werden, als bei Anwendung der anderen Methoden.

Quantitativer Teil.

I. Zweck der quantitativen Untersuchung.

In seinen „Etudes de Dynamique chimique" zeigt van't Hoff, dass die elektromotorische Kraft E (ausgedrückt in Kalorien), welche eine

[1]) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik I, 169.

[2]) Dinglers Polytechnisches Journal **208**, 183.

chemische Zersetzung bei einer gewissen Temperatur entwickeln kann, der Reaktionswärme (q) gleich ist, dividiert durch die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes (P) der Reaktion und multipliziert mit dem Unterschiede dieser Temperatur und derjenigen (T), bei welcher die Zersetzung stattfindet.

In algebraischer Form liefert uns dieses die Gleichung:

$$E = q\frac{P-T}{T}.$$

Es handelt sich hier um einen speziellen Fall des allgemeinen, wo wir die Arbeit berechnen, welche die Affinität, welche eine chemische Reaktion zustande bringt, leisten kann.

Wie wir diese Arbeit messen, d. h. in welcher Form, ist ja einerlei, wenn nur die Reaktion in reversibler Weise vor sich geht.

Bei der näher zu beschreibenden quantitativen Untersuchung habe ich den Zweck verfolgt, die elektromotorische Kraft, welche bei einer chemischen Reaktion auftritt, näher zu untersuchen, ihre Grösse zu bestimmen und sie in Beziehung zu bringen zu der soeben aufgestellten Gleichung.

Auch wollen wir das früher beschriebene und angewandte Umwandlungselement vom thermodynamischen Standpunkte näher betrachten.

II. Die elektromotorische Kraft bei chemischer Zersetzung.

Die obige Gleichung lehrt uns, dass, während die elektromotorische Kraft einer Umwandlung ober- und unterhalb der Umwandlungstemperatur einen gewissen Wert hat (dessen Vorzeichen davon abhängt, ob $T > P$ oder $T < P$), dieser bei der Umwandlungstemperatur selbst (wo $T = P$) null wird. Das Bestreben der beiden Systeme, sich ineinander umzuwandeln, ist dann null: sie bleiben nebeneinander bestehen.

Bilden wir aus den beiden Systemen ein Element, wie das Umwandlungselement, und messen wir dessen elektromotorische Kraft, so wird diese, wenn wir bei einer Temperatur unterhalb der Umwandlungstemperatur anfangen, bei steigender Temperatur stets abnehmen, beim Umwandlungspunkte null werden, um endlich oberhalb dieser Temperatur ihr Vorzeichen zu wechseln.

Hiermit bekommt die Umwandlungstemperatur eine grosse Bedeutung für ein solches Element. Denn ist unterhalb der Umwandlungstemperatur ein bestimmter Pol der positive gewesen, so wird, wenn wir an diesem Punkte vorüber gegangen sind, die elektromotorische Kraft

ihr Zeichen gewechselt haben, also der andere Pol der positive geworden sein. Die Umwandlungstemperatur der Systeme, welche das Element bilden, ist also die Temperatur des Polwechsels des angewandten Elements.

Dass man diesen „Polwechsel“ umgekehrt als Kriterium für das Eintreten der Umwandlungstemperatur benutzen kann, leuchtet ohne weiteres ein.

Untersuchung eines speziellen Falles.

Die Umwandlung:

$$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10\,H_2O$$

eignet sich sehr gut zur Bestimmung ihrer elektromotorischen Kraft.

Da die Messung dieser Kraft von einem Standpunkte, wie der hier eingenommene, meines Wissens noch nie ausgeführt worden ist, kam es mir zweckmässig vor, einen einfachen Fall zu wählen.

Das Umwandlungselement, wie es bei der qualitativen Untersuchung benutzt wurde, ist ein umkehrbares Element und konnte hier also angewandt werden. Seine elektromotorische Kraft bei einer bestimmten Temperatur liefert uns, mutatis mutandis, die elektromotorische Kraft der Umwandlung bei dieser Temperatur.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte.

Zur Messung dieser Kräfte habe ich mich des Kompensationsverfahrens nach Poggendorff-du Bois Reymond[1]) bedient. Die Apparate waren folgende:

I. Das Umwandlungselement.

Die ersten quantitativen Messungen zeigten, dass das Element in der bei der quantitativen Untersuchung benutzten Form nicht genügend lange Zeit hindurch konstant blieb.

Helmholtz[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Erschütterungen der Quecksilberelektrode Anlass geben zu Änderungen in der elektromotorischen Kraft, doch war dieser Grund hier vollkommen ausgeschlossen. Ich hatte Ursache, diese Änderung einer Säurebildung an den Elektroden zuzuschreiben; die Säure konnte sich bilden aus dem dort anwesenden Merkurosulfat und Wasser bei der hohen Temperatur, der das Element, zwecks Umwandlung des einen Systems, ausgesetzt worden war.

[1]) Kohlrausch, Leitfaden der Physik. 6. Aufl., S. 256.

[2]) Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wissensch. 1881, S. 826.

Als nun dem Merkurosulfat etwas Hg_2O zugesetzt worden war, wurde das Element völlig konstant.

II. Das Normalelement.

Als solches wurde, seines kleinen Temperaturkoëffizienten halber, ein Gouy-Element[1]) benutzt; Herr H. P. Barendrecht hatte die Liebenswürdigkeit, ein solches Element für mich herzustellen.. Die elektromotorische Kraft dieses Elements wurde mittels eines Etalon-Ampèremessers, der mit einem Silbervoltameter kontrolliert war, bestimmt. Während der weiteren Untersuchungen wurde der gefundene Wert mehrmals kontrolliert. So ergab sich die elektromotorische Kraft

Am	1. Mai	zu	1·3811 Volt (bei 15°)
	4. „	„	1·3817 „
	11. „	„	1·3815 „
	4. Juni	„	1·3816 „
	12. Juli	„	1·3805 „

III. Der Rheostat.

Benutzt wurde ein Stöpselrheostat; ein sich daran befindlicher Schlüssel gab Gelegenheit im Augenblicke der Messung den Strom zu schliessen.

IV. Das Galvanometer.

Dasselbe Spiegelgalvanometer, welches bei der qualitativen Unterbrechung gebraucht war, wurde auch hier benutzt, doch jetzt als Nullinstrument. Ein Kapillarelektrometer von Lippmann, in der von Ostwald angegebenen Gestalt[2]), kann an seine Stelle treten und wird ihm selbst vorzuziehen sein, wenn man nicht ein äusserst empfindliches Instrument zur Verfügung hat.

Der Versuch.

Folgender Gang wurde nun verfolgt: Das ganze Umwandlungselement wurde in ein Becherglas gesetzt, welches zur Hälfte mit Wasser gefüllt war, und dann während 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 50 bis 60 Grad erwärmt. Infolgedessen wandelte sich dann das $Na_2SO_4.10H_2O$ in beiden Fläschchen in das System $Na_2SO_4 + 10H_2O$ um.

Nach dem Erwärmen wurde durch das Glasrohr, worin das Thermometer steckte, ein Krystall von $Na_2SO_4.10H_2O$ in die Lösung des Fläschchens B gebracht, wodurch dort sofort Zurückgang der Umwand-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, S. 814 und Journ. de Phys. **7**, 532. 1888.

[2]) Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 243. 1893.

lung stattfand, während in A das System Na_2SO_4, welches sich dort bei dem Erwärmen gebildet hatte, bestehen blieb.

Jetzt ist das Element fertig und kann zum Versuch dienen.

Es wurde nun in den Thermostaten gesetzt, welcher inzwischen auf die Temperatur, bei welcher man die elektromotorische Kraft messen wollte, gebracht war. Waren die Messungen bei einer bestimmten Temperatur vollendet, so wurde die Temperatur des Thermostaten geändert und dann wieder während der Messungen konstant gehalten.

Folgende Tabellen enthalten Messungen, an zwei verschiedenen Tagen ausgeführt. Unter T findet man die Zeit, unter t die Temperatur, unter E die bei dieser Temperatur gemessene elektromotorische Kraft in Millivolt.

I.

T	t	E
12 Uhr 45 Min.	28·3°	37·5
1 „	3	37·5
15 „	3	37·5
35 „	30·1	22·9
2 „	1	22·9
12 „	1	22·3
30 „	30·1	22·3
3 „	31·8	8·0
26 „	8	7·0
45 „	9—	6·0
4 „ 27 „	32·6	— 0·6
37 „	6	— 0·6
55 „	6	— 0·6

II.

11 Uhr 50 Min.	28·3	36·6
12 „ 5 „	3	37·2
30 „	30	23·6
50 „	30 +	23·3
1 „	30·1	22·9
45 „	32	8·0
2 „ 15 „	32	7·0
15 „	32 +	6·4
30 „	32·1	6·0
3 „ 15 „	32·7	— 6·3
30 „	7	— 6
55 „	6	— 0

Diskussion. Wie die Tabellen zeigen, nimmt die elektromotorische Kraft des Umwandlungselements fortwährend ab, wenn man sich der Umwandlungstemperatur nähert, und wird bei dieser Temperatur null.

Ausserdem gab es bei dem Versuch stets ein deutliches Kennzeichen, welches darauf hinwies, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur die elektromotorische Kraft ihr Zeichen wechselte.

Sobald diese Temperatur erreicht und also Polwechsel eingetreten war, konnte man in keiner Weise die Galvanometernadel auf den Nullpunkt bringen. Nur wenn die Pole des Umwandlungselements umgeschaltet wurden, wurde solches wiederum möglich. Es ist dieses deutlich, wenn man bedenkt, dass bei der Kompensationsmethode das Normalelement und das zu Untersuchende stets mit den gleichnamigen Polen im nämlichen Punkte des Rheostaten verbunden sein müssen.

Bei den quantitativen Messungen giebt es also in dem Augenblicke, wo die Nadel nicht mehr auf den Nullpunkt zu bringen ist, eine Anweisung, dass die Umwandlungstemperatur erreicht ist[1]).

Ausserdem zeigen die Versuche, dass in qualitativer Hinsicht Übereinstimmung mit der Gleichung auf Seite 80 besteht.

III. Das Umwandlungselement vom thermodynamischen Standpunkte betrachtet.

Die von Joule, William Thomson und so vielen anderen ausgesprochene Meinung, als setze sich in umkehrbaren Elementen die freiwerdende chemische Energie vollständig in elektrische um, wurde von Braun, Gibbs und 1882 von Helmholtz, welcher im Anfange ein Anhänger der Thomsonschen Auffassung gewesen war, als irrig dargelegt.

Sie bewiesen, dass die elektrische Energie eines solchen Elements E durch folgende Gleichung vorgestellt werden kann:

$$E = W + T\frac{dE}{dt}, \qquad \text{(I)}$$

wo W die Wärmetönung von der sich im Element abspielenden Reaktion ist, T die absolute Temperatur. $\frac{dE}{dt}$ ist bekanntlich der Temperaturkoëffizient.

Da nun das Umwandlungselement ein umkehrbares Element ist, so können wir ohne weiteres die Gleichung (I) darauf anwenden und untersuchen, welche Schlüsse daraus zu ziehen sind.

Wenn $T\frac{dE}{dt}$ negativ ist, und dieses ist ja der Fall unterhalb der Umwandlungstemperatur, da dann (wie die Tabelle auf Seite 83 zeigt) die elektromotorische Kraft bei steigender Temperatur abnimmt, so ist

[1]) Strenge genommen, dass die elektromotorische Kraft in diesem Augenblicke kleiner ist als die kleinste, welche mit Hilfe des gebrauchten Rheostats gemessen werden kann; diese kleinste elektromotorische Kraft betrug bei meinen Versuchen $\pm$ 1/2 Millivolt.

$$E = W - T\frac{dE}{dt}. \qquad \text{(II)}$$

Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist $\frac{dE}{dt}$, wie die qualitativen Versuche gezeigt haben, einige Zeit hindurch positiv, da indessen E dann ihr Zeichen wechselt, behält Gleichung (II) auch oberhalb der Umwandlungstemperatur ihre Gültigkeit.

Hat $T\frac{dE}{dt}$ das negative Vorzeichen, so wird es eine Temperatur geben, bei welcher E null wird; diese Temperatur ist gerade die Umwandlungstemperatur, so dass dann gilt:

$$W - T\frac{dE}{dt} = 0.$$

Diese Gleichung könnte man die „Gleichung des Umwandlungspunktes“ nennen.

Das Umwandlungselement ist also ein sehr eigentümliches Element, dessen Wirkung aufs deutlichste zeigt, dass die Meinung Thomsons, als wäre stets $E = W$, eine irrige ist.

Denn während W einen grossen Wert hat, ist E bei der Umwandlungstemperatur null.

Es lag auf meinem Wege die einfache thermodynamische Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = \frac{W}{t}$$

experimentell zu untersuchen, da der Wert $\frac{dE}{dt}$ bestimmt wurde.

Die Bestimmung von W.

W ist die latente Schmelzwärme des $Na_2SO_4.10H_2O$. Bringt man das geschmolzene Salz in eine bestimmte Menge Wasser, so ist die Wärmetönung (W_1 Kal.) gleich der Summe der latenten Schmelzwärme und der Lösungswärme.

Bestimmt man darauf die Lösungswärme des festen Salzes in derselben Menge Wasser, so dass also derselbe Zustand von soeben erreicht wird, und ist die Wärmetönung in diesem Falle W_2 Kal., so ist die gesuchte latente Schmelzwärme $W = W_1 - W_2$.

W_1 und W_2 wurden auf kalorimetrischem Wege ermittelt.

Herrn Dr. Ch. M. van Deventer, der mich hierbei in liebenswürdigster Weise unterstützt hat, bringe ich dafür an diesem Orte meinen aufrichtigen Dank.

A. Die Bestimmung von W_1 (bei $\pm$ 35°).

Sowohl bei dieser Bestimmung als bei der von W_2 wurde als Endzustand derjenige gewählt, wo die Flüssigkeit im Kalorimeter die Zusammensetzung $Na_2SO_4 . 200 H_2O$ hat.

Das Kalorimeter stand in einem Mantel, dessen Wand mit warmem Wasser gefüllt war.

Gewicht $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ 46·940 g.

Wasserwert des Kalorimeters und Inhalt desselben 548·66 g.

$$\Delta t = - 0°{\cdot}5775,$$

woraus sich für W_1 (berechnet auf eine Molekel $Na_2SO_4 . 10 H_2O$) — 2172 Kal. ergiebt.

Bei einem zweiten Versuch wurde erhalten $W_1 = -$ 2217 Kal., das Mittel beider Versuche ist $W_1 = -$ 2194 Kal.

B. Die Bestimmungen von W_2 (bei $\pm$ 31°).

Gewicht des $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ 46·602 g.

Wasserwert des Kalorimeters und des Inhalt 547·72 g.

$$\Delta t = - 4°{\cdot}918,$$

woraus sich für W_2 (berechnet auf eine Molekel $Na_2SO_4 . 10 H_2O$) — 18 587 Kal. ergiebt.

Ein zweiter Versuch ergab — 18 819 Kal.; im Mittel also $W_2 =$ — 18 703 Kal.[1]).

Stellen wir die gefundenen Werte zusammen, so ergiebt sich folgendes:

$$W_1 = - \ 2104 \text{ Kal.}$$
$$W_2 = - 18703 \ \text{„}$$

Die latente Schmelzwärme

$$W_1 - W_2 = W = - 16\,509 \text{ Kal.}$$

Da nun bei der Untersuchung der thermodynamischen Gleichung auf Seite 85 mit Hilfe dieses Wertes von W ein befremdendes Resultat erhalten wurde, habe ich zwecks Aufsuchung eventueller grösserer Fehler die Dampftensionen der gesättigten Lösungen von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ und Na_2SO_4 Anhydrid bestimmt.

Diese stehen ja in naher Beziehung zu W. Wenden wir die bekannte thermodynamische Gleichung

$$\frac{d \ln C}{dt} = \frac{q}{2t^2}$$

[1]) Thomsen giebt an, dass bei 8° $W_2 = -$ 18760 Kal.

auf diese Lösungen an, so können wir für diejenige des $Na_2SO_4.10H_2O$ setzen:

$$\frac{dlC_1}{dt} = \frac{q_1}{2t^2}, \qquad \text{(I)}$$

wo C_1 die Konzentration dieser Lösung, t die absolute Temperatur ist, während q_1 die Wärmetönung vorstellt, welche eintritt, wenn 18 kg Wasserdampf zu Wasser kondensieren und darauf zu gesättigter Lösung von $Na_2SO_4.10H_2O$ gemacht werden.

Gleichfalls gilt für die Lösung des Na_2SO_4 Anhydrid:

$$\frac{dlC_2}{dt} = \frac{q_2}{2t^2}, \qquad \text{(II)}$$

wo q_2 die Wärmetönung ist, welche eintritt, wenn 18 kg Wasserdampf kondensiert werden und darauf zu gesättigter Lösung von Na_2SO_4 Anhydrid gemacht werden.

Subtrahieren wir (II) von (I), so finden wir

$$\frac{dl\frac{C_1}{C_2}}{dt} = \frac{q_1 - q_2}{2t^2}$$

oder, da $q_1 - q_2$ gerade gleich der gefundenen latenten Schmelzwärme ist:

$$\frac{dl\frac{C_1}{C_2}}{dt} = \frac{W}{2t^2}.$$

Bringt man diese Gleichung in folgende Form:

$$\frac{dC}{Cdt} = \frac{W}{2t^2},$$

so können wir daraus die Änderung in der Konzentration der Lösung (resp. in der Dampftension) dC berechnen.

Wir wollen uns jetzt zu den Dampftensionsbestimmungen wenden, um später die gefundenen Werte von dC mit den berechneten zu vergleichen.

IV. Die Dampftension der Lösungen des Umwandlungselements.

A. Die Methode.

Diese Bestimmungen wurden ausgeführt mit dem Tensimeter (resp. Differentialmanometer) von Bremer—Frowein[1]).

Die in Froweins Abhandlung gegebenen Ratschläge bei der Handhabung dieses Apparates wurden auf das peinlichste befolgt.

[1]) Siehe diese Zeitschr. **1**, 5.

Das Natriumsulfat eignet sich sehr gut zu einer solchen Untersuchung, da, wie schon früher bemerkt wurde, die Sättigung der Lösung sehr bald eintritt.

Ich habe, wie Frowein, ein Herwigsches Wasserbad benutzt bei der Erwärmung der Tensimeter. Als Rührapparat diente ein Schaufelrad, welches von einer Raabeschen Turbine in Bewegung gesetzt wurde.

Die Temperatur wurde in der von Frowein beschriebenen Weise bis auf $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten.

Erst untersuchte ich die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen des anhydrischen Glaubersalzes, darauf den Unterschied dieser Drucke und derjenigen der Lösungen des $Na_2SO_4.10H_2O$ bei denselben Temperaturen, woraus dann die absolute Spannung letzterer berechnet werden konnte.

B. Die Resultate.

α. Der Dampfdruck der gesättigten Lösungen des Na_2SO_4 Anhydrid.

Zur Messung dieser Spannungen wurde die eine der kleinen Kugeln des Tensimeters zur Hälfte angefüllt mit $Na_2SO_4.10H_2O$, welches oberhalb 33° erwärmt und darauf vorsichtig abgekühlt wurde. In die andere kleine Kugel wurde etwas konzentrierte Schwefelsäure gegossen.

Der übersättigte Zustand blieb während der ganzen Versuchsdauer bestehen. Als nach Beendigung desselben die Kugel geöffnet wurde, krystallisierte die ganze Salzmasse aus. Es wurde ferner immer mit zwei Apparaten zu gleicher Zeit gearbeitet, um grobe Fehler auszuschliessen. Sobald beide Apparate dasselbe anzeigten, wurde die Messung ausgeführt.

Als Messflüssigkeit wurde Monobromnaphtalin [1]) benutzt (von Merek in Darmstadt), dessen spezifisches Gewicht mittels des Pyknometers bei 20° auf 1·538, bei 33·8° auf 1·526 bestimmt worden war.

Bei einer beliebigen Temperatur (zwischen 20° und 33·8°) können wir dann ohne grossen Fehler das spezifische Gewicht des Bromnaphtalin (bezogen auf Quecksilber von 0°) vorstellen durch:

$$S_t = 0{\cdot}1144 - 0{\cdot}0000652t^{2}).$$

Mittels dieser Formel ist folgende Tabelle berechnet:

---

[1]) Siehe Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **4**, 41 B.

[2]) Als spezifisches Gewicht des Quecksilbers ist hier angenommen der von Volkmann: Wied. Ann. **13**, 209 (1881) gefundene Wert 13·5953 bei 0°.

T	Spannung $C_{10}H_7Br$	Spannung in Quecksilber
28·30°	213·75 mm	24·07 mm
30·10	236·50 „	26·60 „
32·62	274·42 „	30·82 „

β. Der Dampfdruck der gesättigten Lösungen des $Na_2SO_4 . 10H_2O$.

Diese Spannung ist aus der unter α gemessenen und dem Unterschiede der Tensionen der gesättigten Lösungen des wasserhaltigen und wasserfreien Salzes, welchen Unterschied wir jetzt bestimmen wollen, abgeleitet. Es wurde dann eine der kleinen Kugeln des Tensimeters zur Hälfte mit feuchtem Glaubersalze gefüllt, während in die andere Kugel das trockne Salz gebracht wurde. Letztere Kugel wurde oberhalb 33° erwärmt und darauf abgekühlt. Auch jetzt blieb der übersättigte Zustand während des ganzen Versuches bestehen.

Es gelang mir nicht, zwei vollkommen gleich zeigende Tensimeter anzufertigen. Deshalb wurde die Untersuchung mit nur einem Apparate ausgeführt, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die beiden Lösungen in dem Apparate bei 32·5° bis 32·6° denselben Dampfdruck zeigten. Als Messflüssigkeit benutzte ich hier, wo es kleine Dampfdruckunterschiede gilt, Olivenöl, dessen spez. Gewicht mittels des Pyknometers bei 14·6° auf 0·919 bestimmt worden war. Nach Kopp[1]) ist der Ausdehnungskoëffizient des Olivenöls 0·000798.

Mit Hilfe dieser Werte ist nachstehende Tabelle berechnet, wo T die Temperatur der Lösungen ist:

T	Spannungsunterschied in mm Öl	Spannungsunterschied in mm Quecksilber
28·28°	31·88	2·13
30·10	21·50	1·43
32·00	4·04	0·27
32·50	1·04	0·07
32·60	0	0

In der folgenden Tabelle endlich habe ich die Resultate der vollständigen Dampftensionsuntersuchung zusammengestellt. Man findet dort unter T die Temperatur der Lösungen, in der zweiten Kolumne die absolute Spannung der Lösung des Anhydrids bei der angegebenen Temperatur, in der dritten diejenige des wasserhaltigen Salzes, alles in mm Quecksilber von 0°.

[1]) Siehe Phys.-Chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, S. 66.

T	Spannung der Na_2SO_4- Lösung	Spannung der $Na_2SO_4\,10\,aq$- Lösung
28·3°	24·07	26·20
30·1	26·60	28·03
32·6	30·82	30·82

Zum Vergleich der berechneten und gefundenen Werte von dC (siehe Seite 87) gebe ich folgende Zusammenstellung. Bei der Berechnung ist der Wert von C, welcher bei 32°·6 gefunden wurde, zu Grunde gelegt:

T	dC gef.	dC ber.
28·28°	2·13	2·19
30·10	1·43	1·22
32·00	0·27	0·28
32·60	0	0

V. Untersuchung der Gleichung $\frac{dE}{dT} = \frac{W}{T}$.

Zwecks Untersuchung dieser Gleichung ist es nötig, sich eine Vorstellung zu machen von dem Mechanismus, welcher die Elektrizitätsentwickelung im Umwandlungselemente begleitet.

Hierdurch wird ja entschieden, mit welchem Betrag an Glaubersalz in Bezug auf W Rechnung zu tragen ist. Bei Durchführung der Auffassung, wie sie von Helmholtz bei Konzentrationselementen von Zinksulfat gegeben worden ist, entsteht Folgendes:

Verbinden wir ein Umwandlungselement (worin wir uns Na_2SO_4 als Lösung denken) mit einem galvanischen Elemente, z. B. mit einem Daniellelement, und schliessen wir den Strom, so wird, wenn im Daniellelement 1 Volt (korrespondierend mit 23090 Kalorien) entwickelt ist, ein Äquivalent Zink zersetzt.

In dem Umwandlungselemente wird dann (nach Faradays Gesetz) eine damit korrespondierende Quantität Quecksilber (also 200 kg) abgeschieden, resp. gebildet aus dem anwesenden Merkurosalz. Solches findet statt mit einem korrespondierenden Transport von Na_2 und SO_4. Der Transport des SO_4 hat keinen weiteren Einfluss, da dieses stets Hg findet, womit es sich zu unlöslichem Merkurosalz verbinden kann. Wird rechts Hg abgeschieden, so geht SO_4 nach links und Na_2 nach rechts; wo die Überführung des Natrium in Na_2SO_4 0·36 ist, wird also: 0·36 Na sich nach rechts begeben, 0·64 $\frac{SO_4}{2}$ nach links, 0·36 Na nach rechts kommend, machen, dass dort x Molekel $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ ent-

stehen und solches nach der Gleichung:

$$0{\cdot}36\,\frac{Na_2SO_4}{2}+(x-0{\cdot}36)\,\frac{Na_2SO_4\,.\,bH_2O}{2}=x\,\frac{Na_2SO_4\,.\,10H_2O}{2},$$

wo b die Anzahl Molekel Wasser ist, welche sich neben einer Molekel Na_2SO_4 befinden in der bei der Temperatur des Versuches gesättigten Lösung.

Für x ergiebt sich $x=0{\cdot}36\,\frac{b}{b-10}$.

0·36 Na nach rechts gehend, machen, dass links $0{\cdot}36\,\frac{Na_2SO_4}{2}$ verschwindet. Das Resultat der Überführung ist dann:

$$0{\cdot}36\,\frac{Na_2SO_4}{2}+0{\cdot}36\left(\frac{10}{b-10}\right)\frac{Na_2SO_4\,.\,bH_2O}{2}=$$

$$=0{\cdot}36\,\frac{b}{b-10}\,\frac{Na_2SO_4\,.\,10H_2O}{2}$$

oder:

$$0{\cdot}18\left\{Na_2SO_4+\frac{10}{b-10}\,Na_2SO_4\,.\,bH_2O=\frac{b}{b-10}\,Na_2SO_4\,.\,10H_2O\right\}$$

welches in Worten lautet: $\frac{0{\cdot}18\,b}{b-10}$ Molekel Glaubersalz geben 0·18 Molekel des Anhydrid und $\frac{1{\cdot}8}{b-10}$ Molekel der gesättigten Lösung. Der Wert W in der thermodynamischen Gleichung bezieht sich also auf $\frac{0{\cdot}18\,b}{b-10}$ Molekeln $Na_2SO_4\,.\,10H_2O$, wo b für jede Temperatur einen bestimmten Wert besitzt, welcher aus den Löslichkeitstabellen von Loewel gefunden werden kann[1]).

In nachstehender Tabelle sind die Werte für $\frac{dE}{dT}$ (in Millivolt) angegeben, welche der Versuch ergeben hat, und diejenigen, welche nach einer Berechnung, auf der soeben beschriebenen Grundlage, gefunden worden sind.

Temperatur	$\frac{dE}{dT}$ (gef.)	$\frac{dE}{dT}$ (ber.)
28·28—32·60	8·6	1·1
28·28—30·10	7·9	1·1
30·10—32·60	9·0	1·1

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 3. Serie, Tome XLIX.

Der Unterschied zwischen den Werten, welche das Experiment ergeben hat und den berechneten ist zu gross, um Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden zu können.

Ich meine diese Unterschiede eher dem nicht in Rechnungziehen eines gewissen Faktors zuschreiben zu müssen, dessen Bedeutung indes in diesem Augenblicke noch im Dunkeln liegt.

Auch bei einem Kadmiumchloridelement wurde der Wert für $\frac{dE}{dT}$ viele Male zu gross gefunden, welche Beobachtung aufs neue die soeben ausgesprochene Auffassung unterstützt.

Über graphochemisches Rechnen.

Teil VIII:

Zur Graphochemie der stickstoffhaltigen Verbindungen der Formel $C_nH_mN_p$.

Von

Emil Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

1. Einleitung.

Das Gebiet der stickstoffreichen Verbindungen der allgemeinen Formel $C_nH_mN_p$ ist bekanntlich erst durch J. Thiele mit ungewöhnlichem Erfolge angebaut worden. Das graphische Verfahren lässt sich ebenso wie bei den Verbindungen der allgemeinen Formel $C_nH_mO_p$[1]) auch in diesem Falle dazu verwenden, um den Zusammenhang zwischen der atomistischen und der prozentischen Zusammensetzung zur Anschauung zu bringen. Ein grösserer didaktischer Wert des Verfahrens liegt jedoch wohl darin, dass man mit Hilfe des graphischen Bildes auch noch eine Reihe von Reaktionen der entsprechenden Verbindungen systematisch klar legen kann.

Auch wenn vorwiegend atomistische und nicht prozentische Verhältnisse in Betracht gezogen werden sollen, empfiehlt es sich, wie der Vergleich ergiebt, Axen mit prozentischer Skala dem graphischen Felde zu Grunde zu legen. Ein grosser Vorzug des graphoprozentischen Feldes liegt in seiner Abgeschlossenheit, während ein graphisches Feld mit atomistischer Skala den Charakter der Unbegrenztheit hat und infolgedessen kein Gesamtbild ergeben kann.

2. Die Abgrenzungen im graphoprozentischen Felde.

Da es für die prozentische Zusammensetzung nicht auf die absoluten Werte von m, n und p ankommt, sondern nur auf ihr Zahlenverhältnis, so dividieren wir jene Werte durch p, d. h. wir setzen $p = 1$. Eine

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 621—637. 1892.

Verbindung der Formel CH_3N_5 erscheint dadurch in der Form $C_{1:5}H_{3:5}N$. Statt der Brüche $n:p$ und $m:p$ genügen im allgemeinen als Symbole einfach die Buchstaben n und m. Die Verbindung C_nH_mN bestehe aus

$$x\ \%\ C,\ y\ \%\ H \text{ und } z\ \%\ N.$$

Die beiden wichtigsten Werte sind x und z. Es ist aber, wie der Versuch zeigt, unzweckmässig, jene beiden Veränderlichen den Axen zu Grunde zu legen. Vom Nullpunkt der x- und z-Axe aus erstreckt sich bei jenem Verfahren ein grosser „toter Raum". Die Ausnutzung der Zeichenebene wird besser, wenn man die beiden ersten Werte x und y zu Koordinaten nimmt. Die isoprozentischen Linien für den Stickstoff werden dann dargestellt durch eine Schar von Parallelen, die die Axen unter 45° schneiden.

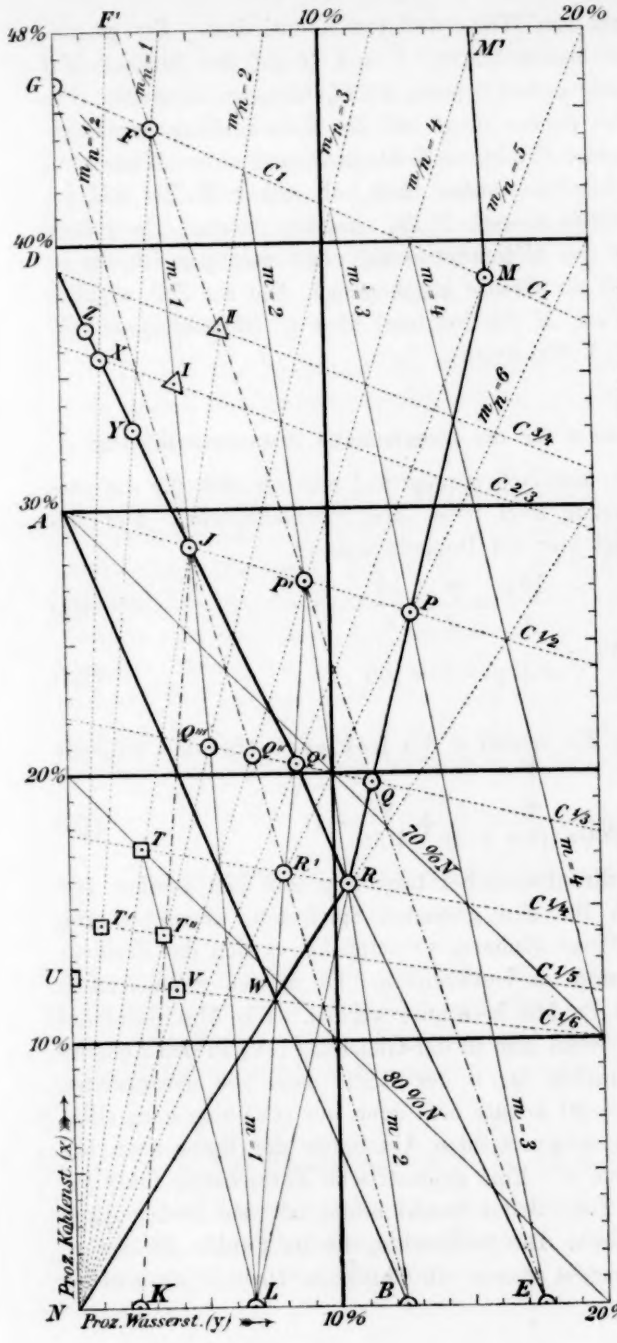
Das allgemeine Bild, das so für die Verbindungen C_nH_mN entsteht, entspricht durchaus demjenigen, das im dritten Teile dieser Abhandlungen für die Verbindungen C_nH_mO entwickelt worden ist. Die graphische Darstellung beschränkt sich hier jedoch auf denjenigen Teil des prozentischen Feldes, der die stickstoffreichen Verbindungen umfasst. In Betreff des anderen Teiles sei hier kurz folgendes erwähnt.

Aus $C_nH_mN_p$ entstehen für den Fall, dass $p=0$ wird, die Kohlenwasserstoffe. Ihre Ortslinie ist gegeben durch die graphoprozentische Gleichung $x+y=100$. Der äusserste gültige Punkt der Linie ist der für CH_4. Eine besonders wichtige Rolle auf der graphischen Linie der Kohlenwasserstoffe spielt auch hier die Verbindung C_2H_4 bezw. $C_{2n}H_{4n}$. Der Ort für dieselbe ist der allgemeine Scheitelpunkt für das Strahlenbüschel der homologen Reihen. Die erste derselben ist die Stoffreihe der Alkylamine $C_nH_{2n+3}N$. Sie enthalten neben der kleinsten Menge Stickstoff die grösste Menge von Wasserstoff.

Die graphoprozentische Gleichung derselben ist leicht abzuleiten. Es ergiebt sich

$$\frac{x}{450}+\frac{y}{300:17}=1. \qquad \text{(I)}$$

Die Linie, die durch diese Gleichung dargestellt wird, schneidet die y-Axe in dem Punkte E, der dem Ammoniak entspricht. Von E an bis zu dem Punkte M für Methylamin setzt die Bedeutung der Gleichung gleichsam aus, so dass in dem Felde der Textfigur nur ein kleiner Teil MM' jener Linie zur Geltung kommt. Die weitere Begrenzung des Feldes von M an in der Richtung zum Nullpunkt N des Feldes stösst auf gewisse Schwierigkeiten. Die Verbindung $C(NH)_4$, die auf Grund der Wertigkeitslehre zu erwarten ist, hat bis jetzt nicht dargestellt werden können. Jene Verbindung würde unter den Aminen auf 1 Kohlen-



Erläuterungen zur Textfigur.

B $(NH_2)_2$ Hydrazin
E NH_3 Ammoniak
F *CNH* Cyanwasserstoff.
G $(CN)_2$ Cyan
J $CN.NH_2$ Cyanamid
K N_3H Stickstoffwasserstoffsäure
L $(NH)_p$
M $CH_3.NH_2$ Methylamin
N (Nullpunkt des Feldes) Sticksstoff
P Karbodiamid
P' Cyanammonium
Q Karbotriamid
Q' Guanidin
Q'' Hydrazodikarbonamidin
Q''' Azodikarbonamidin (isomer mit Amidobiguanid)
R Karbotetramid
R' Amidoguanidin
T Tetrazol
T' Azotetrazol
T'' Amidotetrazotsäure (vergl. Diazoguanidin)
U Diazotetrazol
V Tetrazylhydrazin
X Mellon $C_6H_3N_9$
Y Melem $C_6H_6N_{10}$
Z Mellonwasserstoffsäure
Δ^{I} Triazol
Δ^{II} Amidomethyltriazol.

Innerhalb *AWRD* Zerfall in NH_3, N_2H_4 und CO_2.

stoffatom das Maximum von Wasserstoffatomen enthalten. Ihr graphischer Ort ist R. Die beiden Punkte P und Q auf der Strecke MR würden Methanabkömmlinge mit 2 bezw. 3 NH_2-Gruppen darstellen. Die weitere Begrenzung des Feldes hängt mit der Entscheidung der Frage zusammen, bis zu welchem Grade ein Kohlenstoffatom neben Wasserstoff mit Stickstoffatomen beladen werden kann, ob sich z. B. die $4H$ des Methans durch die Hydrazinreste N_2H_3 ersetzen lassen. Da jedoch schon die Darstellung des Methantetramids nicht gelungen ist, so ist vorläufig die Linie RN als Grenze angenommen. Die zur Zeit wirklich erreichte Grenze geht von M (Methylamin) über Q' (Guanidin) und R' (Amidoguanidin) nach N (Stickstoff).

3. Die Strahlenbüschel für die atomistische Zusammensetzung.

Wie schon früher mehrfach gezeigt ist, ergeben sich für die atomistische Zusammensetzung zwei bezw. drei Strahlenbüschel. Der Berechnung derselben liegt hier die Doppelgleichung

$$\frac{12n}{x} = \frac{m}{y} = \frac{14}{z} \qquad \text{(II)}$$

mit der Nebenbedingung

$$x + y + z = 100 \qquad \text{(III)}$$

zu Grunde.

I. Daraus folgt für die Anzahl n der Kohlenstoffatome folgende Gleichung:

$$\frac{x}{600n:(6n+7)} + \frac{y}{100} = 1 \qquad \text{(IV)}$$

Der Scheitel der Strahlenbüschel liegt also auf dem Punkte 100 der y-Axe. Da jedoch für den gesamten Spielraum, abgesehen von CH_4, nur 20 % H in Frage kommen, so empfiehlt es sich das Zeichenfeld auf 20 % Wasserstoff zu beschränken. Es müssen dann freilich für jeden Strahl zwei Punkte berechnet werden. Die Abschnitte auf der x-Axe ergeben sich, wenn man in der Gleichung (IV) in den Nennerausdruck des ersten Bruches für n der Reihe nach die gewünschten Werte einsetzt. Für $y = 20$ könnte man dann aus (IV) eine neue Gleichung ableiten und die entsprechenden Abschnitte der Reihe nach berechnen. Wir nennen sie x'. Eine geometrische Betrachtung führt jedoch viel leichter zum Ziel. Jeder Strahl bildet mit den beiden Axen ein rechtwinkeliges Dreieck. Die Senkrechte, die im Punkte 20 der y-Axe errichtet ist, schneidet davon ein ähnliches Dreieck ab und es verhält sich

$$\frac{x : x' = 100 : 80}{x' = 0{\cdot}8\,x} \qquad \text{(V)}$$

Die hierdurch erzielte Erleichterung in der Auswertung des Strahlenbüschels ist nicht unwesentlich.

In der Textfigur konnten nur die Werte von $n \leqq 1$ berücksichtigt werden. Ein Fortschreiten nach Zehnteln ist mit Absicht vermieden, da die Molekel eben nicht nach dem dekadischen Zahlensystem gebaut sind, sondern ihnen meist die Zahlenverhältnisse

$$^3/_4 \quad ^2/_3 \quad ^1/_2 \quad ^1/_3 \quad ^1/_4 \quad ^1/_5 \quad ^1/_6 \ldots\ldots\ldots$$

zu Grunde liegen.

II. Für die Anzahl m der Wasserstoffatome lassen sich ebenfalls leicht die graphoprozentischen Gleichungen entwickeln. Es ergiebt sich

$$\frac{x}{100} + \frac{y}{100\,m : (m + 14)} = 1. \qquad \text{(VI)}$$

Der Scheitel dieses Büschels liegt auf dem in der Textfigur nicht vorhandenen Endpunkt der x-Axe. — Setzt man in den Nenner des zweiten Bruches der Reihe nach die Werte 1, 2, 3, 4 .... ein, so bekommt man die Länge der Abschnitte, die das Büschel auf der y-Axe erzeugt. Damit ist für jeden Strahl ein Punkt zur Einzeichnung gegeben. Den zweiten Punkt für jeden Strahl findet man leicht auf folgendem Wege. Zunächst ist es für die Einzeichnung bestimmter Verbindungen sehr bequem, den Wert $m : n$ zu Grunde zu legen. Es ist

$$\frac{12n}{m} = \frac{x}{y} \qquad \text{(VII)}$$

Für $x = 48$, den Grenzwert der Textfigur, ergiebt sich

$$y = 4.\frac{m}{n} \qquad \text{(VIII)}$$

Setzen wir für $m : n$ der Reihe nach 1, 2, 3, 4 ...., so haben wir die Vielfachen von 4. Dieselben bestimmen das Strahlenbüschel für $m : n$, das vom Nullpunkt des Feldes ausgeht. Die Schnittpunkte mit dem Strahl für C_1 ergeben die gesuchten zweiten Punkte für $m = 1, 2, 3, 4$ ....

4. Die Zersetzung von $C_n H_m N_p$ in binäre Produkte.

Wenn die stickstoffreichen Verbindungen der allgemeinen Formel $C_n H_m N_p$ unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine tiefgehende Zersetzung erfahren, so sind folgende einfache Zersetzungsprodukte denkbar:

NH_3, N_2H_4, (N_2H_2), N_3H, (N_2); CO_2 und CO.

An Stelle von CO kann man sich auch Ameisensäure $C_2H_2O_2 = CO + H_2O$ denken. Die Menge des Wassers, das zur Zersetzung nötig ist, stellt in keinem Falle, wie man auch die genannten Zersetzungsprodukte kombiniert, eine neue unabhängige Veränderliche vor. Es spielt mit anderen Worten der Sauerstoff in den angedeuteten Zersetzungen keine selbständige Rolle, und es bleiben also nur die drei unabhängigen Veränderlichen m, n, p. Wenn aber der Spielraum für diese drei Werte aus der Qualität der Zersetzung eindeutig bestimmt sein soll, so darf, wie früher allgemein bewiesen, die Anzahl der Zersetzungsprodukte die Anzahl der selbständig beteiligten Grundstoffe nicht überschreiten. Ein besonders schönes und interessantes Beispiel für eine solche Zersetzung mit eindeutig bestimmtem Spielraum ist der Zerfall von Verbindungen der Formel $C_nH_mN_p$ in Ammoniak, Hydrazin (N_2H_4) und Kohlensäure. Eine derartige Zerlegung ist (auf dem behandelten Gebiet) zuerst von J. Thiele[1]) beim Amidoguanidin durchgeführt worden.

5. Der Spielraum für den Zerfall in NH_3, N_2H_4 und CO_2.

Die Umsetzung für den in Rede stehenden Zerfall muss algebraisch geschrieben werden, wenn sie allgemein gültig sein soll. Es sei

$$C_nH_mN_p + 2nH_2O = rH_3N + sH_4N_2 + nCO_2. \qquad \text{(IX)}$$

Aus dieser allgemeinen Umsetzungsgleichung ergeben sich zwei von einander unabhängige Grundstoffbilanzen für H und N:

$$m + 4n = 3r + 4s, \qquad \text{(X)}$$

$$p = r + 2s. \qquad \text{(XI)}$$

Es lässt sich deshalb der Wert von r und s aus m, n und p berechnen:

$$r = m + 4n - 2p, \qquad \text{(XII)}$$

$$s = \tfrac{1}{2}(3p - m - 4n). \qquad \text{(XIII)}$$

Im Grenzfall kann r (bezw. s) = null werden, darf aber nie negativ werden. Daraus ergiebt sich leicht, dass der algebraische Spielraum bei den Verbindungen $C_nH_mN_p$ für die Zersetzung nach Gleichung IX unter Ausschluss der Grenzfälle dargestellt wird durch die Ungleichung

$$3p > m + 4n > 2p. \qquad \text{(XIV)}$$

Es soll damit nicht behauptet werden, dass jede Verbindung, die dieser Ungleichung entspricht, unter allen Umständen im Verein mit Wasser in Ammoniak, Hydrazin und Kohlensäure zerfallen muss. Jene Ungleichung spricht nur die erste Bedingung aus, an die jener Zerfall

[1]) Ann. der Chemie **270**. 1892.

geknüpft ist. Struktur- und Temperaturverhältnisse können natürlich, trotzdem der ersten Bedingung genügt ist, eine ganz andere Qualität der Zersetzung herbeiführen. Wohl aber lässt sich behaupten, dass für Verbindungen, die der entgegengesetzten Ungleichung

$$3p < m + 4n < 2p \qquad \text{(XV)}$$

entsprechen, unter keinen Umständen der in Rede stehende Zerfall möglich ist.

Um ein klares graphisches Bild der erörterten Beziehungen zu bekommen, setzen wir in den Gleichungen (XII) und (XIII) r bezw. $s = 0$ und rechnen die so entstandene Gleichung für das graphoprozentische Feld um. Wenn wir dabei die Gleichung (II) zu Grunde legen wollen, dann muss der Wert p noch $= 1$ gesetzt werden; sonst muss statt 14 in die Gleichung (II) der Wert $14\,p$ eingesetzt werden. In jedem Falle ergiebt sich für $r = 0$ die Gleichung

$$\frac{x}{30} + \frac{y}{12{\cdot}5} = 1 \qquad \text{(XVI)}$$

Ihr graphischer Ausdruck ist die Gerade AB. Für den Sonderfall $s = 0$ erhält man

$$\frac{x}{900:23} + \frac{y}{300:17} = 1 \qquad \text{(XVII)}$$

Dies ist die Gleichung der Linie DE. Von dem so ermittelten gesamten Spielraum $ABED$, der annähernd ein Trapez vorstellt, ist jedoch infolge der früher erörterten Abgrenzungen der Teil $REBW$ in Abzug zu bringen, so dass der wirkliche Spielraum des in Rede stehenden Zerfalls sich auf das Trapezoid $AWRD$ beschränkt. In dasselbe fällt natürlich das bereits erwähnte Amidoguanidin CN_4H_6, das in dem Felde durch das Symbol R' bezeichnet ist.

Im Innern des erwähnten Trapezoides sind noch zwei andere Punkte Q'' und Q''' ausgezeichnet und ihre Zahl liesse sich leicht vermehren. Es ist aber durchaus nicht beabsichtigt, mit dieser Arbeit eine vollständige Übersicht der stickstoffreichen Verbindungen der Formel $C_nH_mN_p$ zu verbinden. Die Tafel ergiebt für Q'' die Zusammensetzung $C_{1/3}H_mN_1$ oder CH_mN_3. Ferner muss $m:n = 4$ sein. Wir erhalten also die atomistische Formel CH_4N_3, die nötigenfalls z. B. auf $C_2H_8N_6$ umzurechnen ist. Körper von dieser Molekularformel sind das von Thiele dargestellte Hydrazodikarbonamidin und das noch nicht dargestellte Amidobiguanid. Der Ort des Diamido- und Triamidobiguanids liegt, wie später gezeigt werden soll, auf der Linie $Q''L$. Beide Punkte fallen in das Trapezoid $AWRD$. Da sich, wie Herr Prof. Thiele mir freundlichst brieflich mitteilte, das Biguanid, ferner das zum Punkte

J gehörige Dicyandiamid und ähnliche Stoffe leicht nitrieren lassen, so ist die Darstellung der genannten und ähnlichen Amidokörper gewährleistet, und es ist nicht zu bezweifeln, dass man auch von jenen Körpern zum Hydrazin gelangen kann. Die Durchführung dieser Versuche wäre insofern von Interesse, damit das Amidoguanidin in dem Gebiete *AWRD* als Hydrazinquelle nicht mehr vereinzelt dasteht. Für die praktische Darstellung des Hydrazins wird natürlich das von Thiele gewählte Ausgangsmaterial wegen der leichteren Zugänglichkeit den Vorzug haben.

Dem oben erwähnten Punkt Q''' entspricht das Azodikarbonamidin nebst den isomeren und polymeren Verbindungen. Wie schon allgemein erwähnt, wird nicht jede dieser Verbindungen aus dem in Rede stehenden Spielraum in die genannten Produkte zerfallen, sondern nur diejenigen, die durch ihre Struktur dazu prädestiniert sind.

6. Der Spielraum für den Zerfall in NH_3, N_2H_4 und CO.

Wie bereits erwähnt wurde, kann an Stelle von CO auch im Verein mit Wasser (als Zwischenprodukt) Ameisensäure H_2CO_2 auftreten. Diese Qualität des Zerfalls ist vorauszusetzen auch auf Grund einer neueren Arbeit von Thiele[1]), in der er, von Azotetrazol ausgehend, zum Isocyantetrabromid gelangt und auch das Isocyan selbst darzustellen hofft. Das letztere scheint leicht in Hydrazin und Ameisensäure zu zerfallen. Um jedoch die entsprechende Umsetzung gleich in allgemeinster Weise zu behandeln, müssen wir noch ein drittes Zerfallsprodukt annehmen, und wählen dazu im Anschluss an die vorhergehende Betrachtung das Ammoniak. Die Umsetzungsgleichung ist dann:

$$C_nH_mN_p + nH_2O = rH_3N + sH_4N_2 + nCO \qquad \text{(XVIII)}$$

Daraus folgen als Grundstoffbilanzen für Wasserstoff und Stickstoff die beiden Gleichungen

$$m + 2n = 3r + 4s \qquad \text{(XIX)}$$

$$p = r + 2s \qquad \text{(XX)}$$

Eine leichte Rechnung ergiebt

$$r = m + 2n - 2p \qquad \text{(XXI)}$$

$$s = -\tfrac{1}{2}(m + 2n - 3p) \qquad \text{(XXII)}$$

In entsprechender Weise wie früher erhält man als algebraischen Ausdruck für den Spielraum dieser Qualität unter Ausschluss der Grenzfälle die Ungleichung $3p > m + 2n > 2p$ (XXIII)

Um die Schranken des Spielraums für das graphische Feld zu erhalten, müssen wir in den Gleichungen (XXI) und (XXII) r bezw. s

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 1893, S. 2645

gleich Null setzen und auch noch, um die Gleichung II benutzen zu können, für p den Wert 1 setzen. So ergiebt sich

$$\frac{m}{2}+\frac{n}{1}=1 \qquad \text{(XXIV)}$$

$$\frac{m}{3}+\frac{n}{3:2}=1. \qquad \text{(XXV)}$$

Für die Darstellung im graphoprozentischen Felde sind diese Gleichungen eigentlich noch umzurechnen mit Hilfe der Gleichung (II). Die atomistischen Strahlenbüschel ermöglichen jedoch die Einzeichnung auch ohne Umrechnung. Es ergeben sich auf der y-Axe als Grenzpunkte die Schnittpunkte mit den Strahlen für $m = 2$ und $m = 3$ in B und E. Auf der x-Axe findet man für $n = 1$ den Punkt G. Der Punkt für $n = 3:2$ fällt ausserhalb der Textfigur. Von dem ganzen so ermittelten Spielraum $BGF'E$ ist nur der Teil in Betracht zu ziehen, der durch die allgemeinen schon erwähnten Grenzen umschlossen wird. Verbindungen, die der Linie $F'E$ angehören, liefern bei Aufnahme der Elemente des Wassers nur Ameisensäure und Ammoniak. Es gehört dazu im Punkte F die Cyanwasserstoffsäure und im Punkte P' das Methenylamidin (Formamidin)[1]) CH_4N_2 (isomer mit Cyanammonium).

Die Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure ist allgemeiner bekannt. Aber auch für das nur in Form von Salzen beständige Methenylamidin ist bereits die Bildung von Ameisensäure und Ammoniak bei Einwirkung von Kali nachgewiesen.

Die beiden abgeleiteten Spielraumgebiete decken sich zum Teil. Das $\triangle JBE$ ist beiden Gebieten gemeinsam. Hiervon kommt jedoch eigentlich nur die Spitze in Betracht, die durch die Linie WR abgeschnitten wird.

7. Allgemeine Merkmale des graphochemischen Feldes.

Bei der Betrachtung des graphochemischen Feldes fällt es auf, dass mehrfach drei und mehr Punkte, die bestimmte Verbindungen vorstellen, in einer geraden Linie liegen oder auch umgekehrt drei oder mehr Linien sich in einem Punkte schneiden. Es ist das kein Zufall. Es soll hier jedoch nur der erste Punkt genauer erläutert werden.

Wenn zwei Verbindungen C_nH_mN und $C_{n'}H_{m'}N$ sich im Molekelverhältnis 1:1 vereinigen, so entsteht ein Körper, dessen graphischer Ort leicht zu finden ist. Man braucht nur die beiden Punkte,

[1]) Vergl. z. B. Organische Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, Bd. I, S. 377 (1893) oder Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, S. 525.

die den Ausgangsstoffen entsprechen, zu verbinden und den Mittelpunkt dieser Strecke aufzusuchen, denn der entstehende Körper hat die Formel $C_{n'+n''}H_{m'+m''}N_2$. Da derselbe auf 1 N-Atom umzurechnen ist, ergeben sich für C bezw. H die Werte $(n'+n''):2$ und $(m'+m''):2$ d. h. im Sinne der analytischen Geometrie eine Strecke halbieren. Bei der Umrechnung auf das graphochemische Feld geht diese Einfachheit der Beziehung verloren.

Ist das Molekelverhältnis ein anderes wie oben, oder ist die Anzahl der Stickstoffatome in den beiden Verbindungen verschieden, so wird die Strecke der Ausgangspunkte durch den Ort der neuentstehenden Verbindung nicht halbiert, sondern in einem anderen Verhältnis als 1 : 1 geteilt. Die drei Punkte der beteiligten Stoffe liegen aber immer in einer geraden Linie.

Der zweite oben erwähnte Umstand, dass sich häufig drei und mehr Linien in einem Punkte schneiden, ist besonders für das Entwerfen der graphischen Zeichnung zu beachten. Zeigt sich beim Entwerfen der Figur, dass sich drei Linien in einem sehr kleinen Dreieck schneiden, so liegt die Vermutung nahe, dass eine Ungenauigkeit der Einzeichnung oder auch ein kleiner Rechenfehler vorliegt. Diese Vermutung lässt sich meist rechnerisch leicht auf ihre Richtigkeit prüfen. In der analytischen Geometrie wird gezeigt, unter welchen Bedingungen sich drei Linien in einem Punkte schneiden. Dieselbe Aufgabe ist auch auf dem krystallographischen Gebiet der Zonenlehre häufig in Anwendung zu bringen. Die dort üblichen Verfahren[1]) kann man auch bei der graphochemischen Rechnung verwerten. Statt graphoprozentische Gleichungen anzuwenden, wird man viel besser in molekularer Währung rechnen.

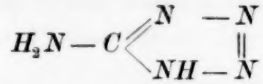
8. Das Gebiet der Säuren und die Salzbildung.

Der einfachste additive Vorgang ist die Vereinigung der basischen und der sauren Stoffe jenes Gebietes zu Salzen. Die Anzahl der Stoffe mit saurem Charakter ist nicht bedeutend. Es kommt für dieselben besonders die gerade Linie FTK in Betracht. Den Endpunkten dieser Strecke entsprechen die Cyanwasserstoffsäure und die Stickstoffwasserstoffsäure. Dazwischen liegt der Ort T des Tetrazols, das von Bladin[2]) dargestellt worden ist. Derselbe giebt an, dass die genannte Verbindung blaues Lackmuspapier rötet und dementsprechend keine basischen Eigenschaften hat. Das Tetrazol lässt sich danach wohl als Säure betrachten.

[1]) Vergl. Nickel, Zeitschr. f. Krystallographie **18, 19** und **20.**

[2]) Berichte 1892, S. 1412.

Links von der Linie FTK liegt der Punkt T'. Demselben entspricht die Amidoverbindung des Tetrazols, die Amidotetrazotsäure, für die Thiele die Merkmale der Säuren ausführlich nachgewiesen hat.



Links von der genannten Linie liegt auf der Strecke DX in dem Punkte Z die Mellonwasserstoffsäure $C_9H_3N_{13}$. Es ergiebt sich also für die Säuren als vorläufiger Spielraum das Trapezoïd $FT''KZ$. Ziemlich im Schnittpunkt der beiden Diagonalen liegt das Tetrazol. Es soll damit nicht behauptet werden, dass alle Verbindungen, deren Ort in das genannte Gebiet fällt, Säurecharakter haben; denn jeder Punkt stellt im allgemeinen ja eine grosse Reihe von theoretisch denkbaren isomeren und polymeren Verbindungen dar, und mit der Struktur wird natürlich auch der Charakter der Verbindung sich ändern.

Als einfachster Fall der Salzbildung sei hier erwähnt die Vereinigung von Cyanwasserstoffsäure (Punkt F) mit Ammoniak (Punkt E) zu Cyanammonium (Punkt F'). Alle hier zu betrachtenden Salze der Cyanwasserstoffsäure liegen auf dem Strahlenbüschel, das von F aus durch die Punkte der basischen Stoffe hindurch geht. Entsprechend ist es für die anderen Säuren. Besonders interessante Fälle von Salzbildung würden der Linie NE angehören. Ein stickstoffwasserstoffsaures Hydrazin würde vielleicht die Formel $N_3N.N_2H_4 = N_5H_5$ haben und zum Punkt L gehören. Dieses Salz wäre isoprozentisch mit dem Diimid, dessen Darstellung der experimentellen Geschicklichkeit Thieles nicht gelungen ist. Da viele Wege zu dem Punkte L führen, wird es hoffentlich bald gelingen, wenigstens einer der Verbindungen von der Formel $(NH)_p$ habhaft zu werden. Es wird sich dann auch mit einer gewissen Sicherheit der Punkt der Neutralität auf der y-Axe zwischen K und B feststellen lassen. — Es sei hier übrigens nebenbei noch erwähnt, dass die Linie, die durch den Ort des Triazols und Tetrazols gelegt wird, die y-Axe in einem Punkte schneidet, dem die Formel N_5H_1 entspricht. Nach oben verlängert geht die Linie durch den Ort des Pyrrols bis zu dem Kohlenwasserstoff C_5H_6.

9. Betrachtung einzelner besonderer Vorgänge.

Die additiven Vorgänge brauchen nicht grade Salzbildungen zu sein. So vereinigt sich z. B. — vergleiche die Linie $JR'B$ — Cyanamid mit Hydrazin zu Amidoguanidin [Punkt R'] (Thiele, Annalen,

Bd. 273, 143), und wahrscheinlich wird sich wiederum das Amidoguanidin [R'] mit Cyanamid [J] zu Hydrazodikarbonamidin [Q''] vereinigen. Der Gegensatz des additiven Vorgangs ist der dissociationsartige Zerfall, für den hier drei Beispiele erwähnt werden mögen.

1. Das Diazotetrazol [U] zerfällt nach Thiele in Stickstoff (Punkt N) und Cyan [Punkt G].

2. Das Diazoguanidin [T''] zerfällt nach Thiele in Stickstoffwasserstoffsäure [K] und Cyanamid [J].

3. Das Karbotetramid $C(NH_2)_4$ [im Punkt R] hat bei den Versuchen es darzustellen immer die beiden Nachbarstoffe Guanidin [Q'] und NH_3 [E] ergeben.

Auch die Amidierung findet in dem Felde ihren bestimmten graphischen Ausdruck. Alle Amidoverbindungen liegen mit ihren Grundkörpern auf dem Büschel, das von L, dem Ort für $(NH)_p$, ausgeht. Für die Einführung der Amidogruppe muss ein Wasserstoffatom aus dem Molekül austreten. Man kann die Sache aber auch so auffassen, als ob zwischen C und H die Gruppe NH eingeschoben wird. Dies kann mehrmals wiederholt werden. Wird aber die NH-Gruppe zwischen die Bestandteile der NH_2-Gruppe eingeschoben gedacht, so kommen wir zu den Hydrazinen. So liegt z. B. das Tetrazylhydrazin V auf dem geraden Wege von T (Tetrazol) nach L $(NH)_p$.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht Herrn Prof. Thiele in mehrfacher Richtung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Das Interesse, das er schon früher meinen Untersuchungen über die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen entgegenbrachte, hat er mir von neuem bewiesen durch die Übersendung einer Anzahl neuer und interessanter stickstoffreicher Präparate. Die Zusendung war für mich der Anlass, mich von neuem mit dem vorstehend behandelten Gebiet zu beschäftigen.

Herr Prof. Thiele war dann so liebenswürdig, mich ausser mit den oben erwähnten Mitteilungen auch noch mit einigen anderen brieflichen Bemerkungen zu unterstützen.

Untersuchungen über fraktionierte Fällung.

Von

Dr. Theodor Paul.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Gleichgewichtszustände, welche eintreten, wenn mehrere Säuren im Überschuss auf eine Basis einwirken, sind bereits mehrfach Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Wie auf anderen Gebieten haben auch hier das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage[1]) und die Dissociationstheorie von Arrhenius eine klare Anschauungsweise ermöglicht. Die Ergebnisse der thermochemischen Arbeiten Thomsens (1884) und der volumchemischen Studien Ostwalds[2]), welche sich beide auf homogene Gemische beziehen und lange vor der Aufstellung der Dissociationstheorie ausgeführt wurden, stimmen auf das beste mit den Anschauungen und Rechnungen überein, welche von einigen Forschern[3]) auf Grund dieser Hypothesen angestellt wurden. Auch über die Gleichgewichtszustände heterogener Gemische liegen aus noch früherer Zeit verschiedene Arbeiten vor. Hierher gehören die Abhandlungen von Chevreul, W. Heintz[4]) u. a., so weit sie sich auf die Trennung der Fettsäuren durch fraktionierte Fällung erstrecken. Eine Theorie der fraktionierten Fällung hat ferner J. J. Hood aufgestellt. (Phil. Mag. [5] 21, 119. Vergl. Jahresber. über Fortschr. d. Ch. 1886, 18.)

In vorliegender Arbeit soll der Versuch gemacht werden, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Dissociationstheorie die Gleichgewichtszustände derartiger heterogener Gemische zu berechnen und die Stichhaltigkeit dieser Rechnungen durch das Experiment zu prüfen.

---

[1]) Guldberg u. Waage, Etudes sur les affinités chimiques (Christiania). 1867.

[2]) W. Ostwald, Volumchemische Studien, Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 385. Volumchem. und optischchem. Studien, Ibid. **18**, 328.

[3]) W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und Thermodynamik. Stuttgart 1893. S. 409.

[4]) Vergl. Pogg. Ann. LXXXIV. 221. 238. Ann. Chem. Pharm. LXXX. 293. Journ. pr. Chem. LIII. 443.

Das Studium dieser Gleichgewichtsverhältnisse ist deshalb schon von grossem Interesse, da die fraktionierte Fällung und fraktionierte Auflösung hierher gehören, Arbeiten, die für den praktischen Chemiker und den Grossbetrieb von Wichtigkeit sind. Wenn es gelingt, allgemeingültige Rechnungen anzustellen, so wird es möglich sein, bei diesen ausserordentlich langwierigen Arbeiten die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass die Endprodukte die gewünschte Beschaffenheit haben. Man könnte dann Säuregemische beliebiger Zusammensetzung quantitativ trennen und die einzelnen Bestandteile rein darstellen, anderseits die Identität und Einheitlichkeit bereits isolierter Säuren prüfen. Ja es würde unter Umständen sogar möglich sein, von Säuregemischen unbekannter Zusammensetzung Angaben über Molekulargewicht, Dissociationskonstante, Löslichkeit u. s. w. ihrer Bestandteile zu machen.

Ehe ich auf die experimentellen Bestimmungen und die damit verbundenen theoretischen Betrachtungen eingehe, will ich eine kurze Beschreibung der Apparate und Materialien vorausschicken, welche bei diesen Messungen verwendet wurden.

§ 1.

Apparate und Methoden.

Als Thermostat diente der Apparat, welchen Noyes[1]) für Löslichkeitsbestimmungen konstruiert hat. Er besteht aus einem Kasten aus starkem Zinkblech — der für diese Versuche benutzte war 60 cm lang, 35 cm breit, 35 cm hoch und fasste bequem 65 Liter Wasser — in welchem eine horizontal liegende drehbare Messingwelle angebracht ist. Auf dieser wurden bis zu zwölf Erlenmeyersche Kölbchen von je 135 ccm Inhalt mit Gummibändern befestigt. Die Welle wurde während der ganzen Versuchsdauer mit Hilfe eines kleinen Heissluftmotors[2]) mit einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung pro 2 Sekunden in Bewegung gehalten. Diese Maschine arbeitete unter Benutzung eines ganz kleinen Gasflämmchens ausserordentlich stetig und sicher. Sie war unter anderem während eines Zeitraumes von nahezu 5 Monaten Tag und Nacht thätig, ohne auch nur ein einziges Mal zu versagen.

Da Ostwald[3]) seiner Zeit die Dissociationskonstanten der organischen Säuren bei 25° bestimmt hat und diese Werte hier benutzt werden sollten, wurden vorliegende Versuche ebenfalls bei 25° ausge-

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606. 1892.
[2]) Von der Firma Louis Heinrici in Zwickau i. S. bezogen.
[3]) Diese Zeitschr. **3**, 418. 1889.

führt. Um diese Temperatur möglichst genau zu haben, liess ich vom hiesigen Glasbläser F. O. R. Götze ein in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Thermometer konstruieren, dessen Skala die Grade 23—28 fasste. Das Thermometer war von der Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geprüft.

Der Thermostat funktionierte unter Anwendung einer so bedeutenden Wassermenge mit grosser Genauigkeit. Im Herbst, wo die Temperaturschwankungen des Zimmers sich innerhalb weniger Grade bewegten, betrugen die grössten Abweichungen während einer Woche nur 0·005°. Aber auch im Winter, wo nachts bei grosser Kälte im Freien die Temperatur des Zimmers trotz der Einstellung eines Dauerbrandofens bis auf + 8° sank, wurde die Temperatur des Thermostaten innerhalb 0·05° gehalten, nachdem das Wassergefäss mit einem Mantel und Deckel aus Pappe versehen worden war. Das bei sämtlichen Arbeiten verwendete Wasser wurde nach den Angaben von Kohlrausch[1]) durch Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes von der absorbierten Kohlensäure befreit. Ich lasse einige Angaben folgen, welche klarlegen, wie gross der Kohlensäuregehalt des Wassers ist und bis zu welchem Grade man die Reinigung auf diesem Wege bringen kann. Als durch einen Ballon mit 60 Liter frisch und mit den üblichen Vorsichtsmassregeln destillierten Wassers ein mässig starker Luftstrom gesogen wurde, welcher vorher durch 10 Waschflaschen mit konzentrierter Kalilauge hindurchgehen musste, ergaben die Titrationen folgende Werte.

Vor dem Reinigen brauchten 300 ccm	4·00 ccm	$^1/_{16}$ $Ba(OH)_2$
Nach 28stündigem Durchleiten	0·30 „	„ „
Nach 48 „ „	0·07 „	„ „
Nach 75 „ „	0·05 „	„ „

zur Neutralisation. Als Indikator diente Phenolphtaleïn.

Bei allen Titrationen benutzte ich Barytwasser, welches mit Bernsteinsäure eingestellt wurde. Ich möchte an dieser Stelle nicht unerwähnt lassen, dass diese Art der Einstellung, welche von meinem Kollegen Herrn Dr. Julius Wagner zuerst in Vorschlag gebracht worden ist, gegenüber denen mit Natrium- oder Calciumkarbonat grosse Vorzüge besitzt. Die Bernsteinsäure lässt sich auch in grösserer Menge leicht vollkommen rein darstellen und, da sie nicht hygroskopisch ist, bequem und genau abwägen.

Die organischen Säuren, deren Reinheit für solche Zwecke unerlässlich ist, wurden entweder selbst dargestellt oder, soweit es angängig

[1]) Wied. Ann. **44**, 583, Anm. 1891.

erschien, durch den Handel bezogen. Da man aus den üblichen Schmelzpunktsbestimmungen allein nie einen zuverlässigen Schluss auf die Reinheit ziehen kann, wurden die Präparate aus heissem verdünntem Alkohol bezw. Wasser so oft bei stetem Umrühren mit einem Centrifugalrührer mikrokrystallinisch umkrystallisiert, bis nach sorgfältigem Trocknen (bei ca. $+45^{0}$) zu konstantem Gewicht die Acidität mit der berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinkam. Säuren, welche diesen Ansprüchen nicht genügten, wurden ausgeschlossen. Hiernach noch mögliche Verunreinigungen mit Isomeren mussten sich bei der fraktionierten Fällung sofort kundgeben, und in der That war dies bei einem Präparat von *o*-Brombenzoësäure der Fall, wovon unten noch die Rede sein soll.

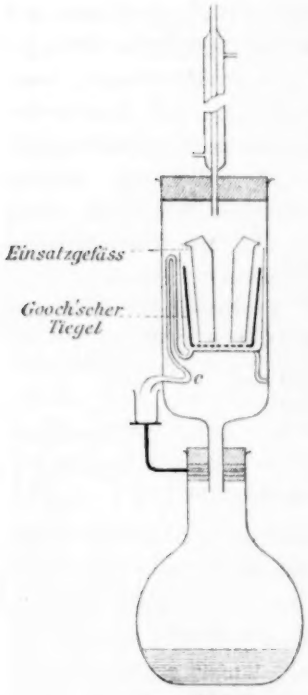


Fig. 1.

Die Zusammensetzung der ausgefallenen oder ungelösten Säuregemische wurde in der Weise ermittelt, dass ich einmal deren Gewicht und dann die Gesamtacidität bestimmte. Das Sammeln und Wägen der im Wasser suspendierten Stoffe bot erst einige Schwierigkeit, indessen liess sich diese Aufgabe mit Hilfe des Goochschen[1]) Tiegels in sehr befriedigender Weise lösen. Beim Trocknen der zu wägenden Säuren schliesst man die Anwendung der Wärme am besten ganz aus, da sich viele schon bei 30° mit dem entweichenden Wasserdampf merklich verflüchtigen. Im vorliegenden Falle wurden grosse mit Phosphorpentoxyd beschickte Exsikkatoren benutzt. Bei genügender Luftverdünnung konnte ich schon nach 36 Stunden bei Zimmertemperatur Gewichtskonstanz erzielen. Ein quantitatives Auflösen und Titrieren liess sich unter Anwendung des nebenbei abgebildeten Extraktionsapparates ausführen, welches auf dem bekannten Soxhletschen Heberprinzip beruht. Seine Einrichtung und Handhabung ist ohne weiteres aus der Zeichnung (Fig. 1) verständlich. Für die Herstellung eines solchen Apparates sei

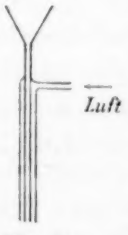


Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **21**, 537. Vergl. Chemical News **37**, 181. J. B. von Fittica 1878. S. 1039. Zeitschrift f. analyt. Chemie **19**, 333.

noch bemerkt, dass das Heberrohr *C* an der Stelle, wo es durch den äusseren Glasmantel geführt wird, bedeutend (ca. 5 mm im Lichten) erweitert werden muss, da sonst einzelne Tropfen durch Kapillarattraktion hängen bleiben und ein zu zeitiges Abhebern veranlassen. Das in den Tiegel eingesetzte cylindrische Gefäss hat den Zweck, das jeweilig zum Abhebern gelangende Flüssigkeitsvolumen zu vermindern, da es zweckmässig ist nur mit kleinen Mengen Lösungsmittel auf einmal zu extrahieren. Als Extraktionsflüssigkeit kam bei diesen Versuchen absoluter Alkohol zur Verwendung. Da in diesem Apparat das Lösungsmittel bei seiner Siedetemperatur einwirkt, genügen wenige Abheberungen um eine vollkommene Extraktion herbeizuführen. Bei Tiegeln von ca. 20 ccm Inhalt waren stets drei Abheberungen hinreichend, deren Gesamtvolumen ca. 50 ccm entsprach. Man hat bei der Berechnung darauf zu achten, dass auch kurz vorher neutralisierter Alkohol bei der Destillation stets säuert. Diese Acidität wurde durch den Versuch festgestellt und verlangte im Durchschnitt für 50 ccm Destillat 0·08 ccm $^1/_{16}$-norm. Barytwasser zu Neutralisation.

Endlich noch eine Bemerkung über die zur Herstellung der Salze benutzte Natronlauge. Um ihren Gehalt an Kohlensäure möglichst zu beschränken, schlug ich bei der Bereitung folgendes Verfahren ein. Eine ca. 6 Liter fassende vielgebrauchte Flasche wurde zu $^2/_3$ mit sorgfältigst von Kohlensäure befreitem Wasser gefüllt. Durch ein bis zum Boden reichendes Glasrohr trat reiner Wasserstoff in mässig starkem Strome ein und gelangte nach Verdrängung der Luft durch eine zweite ca. 1·5 cm weite senkrecht stehende Röhre wieder nach aussen. Durch dieses zweite Rohr brachte ich bei fortgesetztem Einleiten von Wasserstoff die berechnete Menge metallischen Natriums in bohnengrossen Stücken nach und nach ein. Metallkügelchen, welche sich zuweilen an die Gefässwandung ansetzten und durch lokale Erhitzung ein Springen des Glases veranlassen können, wurden durch Bewegen der Flüssigkeit weggespült. Die Flasche wurde schliesslich in der üblichen Weise[1]) mit einer Bürette in Verbindung gesetzt und durch aufgesetzte Natronkalkröhren vor dem Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure geschützt. Dieses Verfahren hat den Vorzug, dass ein Umgiessen der Lauge und damit jede direkte Berührung mit der Luft ausgeschlossen ist.

Die fraktionierte Fällung und Auflösung der Säuren wurde in Erlenmeyerschen Kölbchen von 135 ccm Inhalt ausgeführt. Das Ein-

[1]) Vergl. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen von W. Ostwald. Leipzig, 1893. S. 105.

bringen der entsprechenden Wassermenge geschah stets mit Hilfe der Wage. Um eine möglichst gleichmässige Ausfällung zu erzielen, wurde die Salzsäure durch eine oben trichterförmig erweiterte Kapillare zu der Lösung gebracht. Dieses Röhrchen war in den senkrechten Teil eines Knierohres (siehe Figur 2) eingesetzt, durch welches ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom in die Flüssigkeit eintrat und diese während des Salzsäurezuflusses in lebhafte Bewegung versetzte. Die Kölbchen wurden schliesslich mit gut passenden Gummistopfen verschlossen, über welche zur Sicherheit noch eine Kautschukkappe gezogen war, und in den Rotationsapparat eingeschaltet.

§ 2.

Bestimmung der Löslichkeiten und Dissociationsgrade.

Die Untersuchung begann mit der Ermittlung der Löslichkeit der Säuren in Wasser. Zu diesem Zwecke beschickte ich Glasflaschen mit Wasser und überschüssiger Säure und liess sie im Thermostaten bei 25° so lange rotieren, bis durch Titrieren keine weitere Aciditätszunahme nachgewiesen werden konnte. Die Sättigung tritt bei den schwerlöslichen Substanzen am schnellsten ein und ist spätestens nach 2 bis 3 Tagen hergestellt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen finden sich in Tabelle I. Um die leicht zu Irrtümern Anlass gebenden Nullen hinter dem Komma zu beseitigen habe ich die Bezeichnung Millimol = 0·001 Mol gebraucht. Die Anordnung der Reihen ist folgende:

1. Name der Säure.
2. Molekulargewicht.
3. Affinitätskonstante nach Ostwald[1]) und seinen Schülern.
4. Volumen (in Litern), welches ein Mol löst.
5. Dissociationsgrad berechnet nach der Formel:

$$\frac{x^2}{(1-x)\,v} = K.$$

6. u. 7. Gramm und Millimol in 1 Liter Wasser gelöst.
8. „ 9. „ „ „ „ 1 „ nicht dissociiert.
10. „ 11. „ „ „ „ 1 „ dissociiert.
12. Logarithmus des Produktes der Ionen für 1 Liter gesättigter Lösung (Mol).

Ich beabsichtigte ferner auch von der anderen Seite d. h. von der übersättigten Lösung aus zu demselben Gleichgewichtszustande zu ge-

[1]) Eine grosse Anzahl dieser Konstanten finden sich in dieser Zeitschr. 3, 418. 1889.

Tabelle I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Name	Molek.-Gew.	Affinitäts-konstante ($100k$)	Volum in Litern	Dissociationsgrad (x)	In 1000 ccm gelöst						
							nicht dissociiert		dissociiert		log C (Mol)
					g	Millimol	g	Millimol	g	Millimol	
Anissäure	152	0·0032	671·7	0·1363	0·2263	1·488	0·1955	1·280	0·0308	0·2084	0·61432—8
Benzoësäure	122	0·0060	35·63	0·0446	3·4260	28·082	3·2730	26·830	0·1530	1·252	0·19520—6
***m*-Brombenzoësäure**	201	0·0137	499·7	0·2297	0·4023	2·001	0·3099	1·542	0·0924	0·4600	0·65104—8
***o*-Brombenzoësäure**	201	0·145	108·27	0·3254	1·8564	9·240	1·2523	6·230	0·6041	3·01	0·95714—6
***p*-Brombenzoësäure**	201	0·00835	3565	0·4168	0·0564	0·2806	0·0330	0·1169	0·0235	0·1636	0·85512—8
***α*-Bromzimtsäure**	227	1·44	57·56	0·5864	3·9325	17·32	1·6265	7·17	2·3059	10·16	0·01378—4
***β*-Bromzimtsäure**	227	0·093	432·0	0·4640	0·5255	2·315	0·2816	1·241	0·2438	1·074	0·06200—6
Cuminsäure	164	0·0050	1079	0·2069	0·1519	0·926	0·1204	0·734	0·0314	0·192	0·56660—8
***m*-Jodbenzoësäure**	248	0·0163	2132	0·4408	0·1163	0·469	0·0650	0·262	0·0513	0·207	0·63194—8
***o*-Jodbenzoësäure**	248	0·132	260·6	0·4392	0·9518	3·838	0·5337	2·152	0·4180	1·686	0·45474—6
***m*-Nitrobenzoësäure**	167	0·0345	48·9	0·1217	3·4140	20·44	2·9983	17·96	0·4156	2·49	0·79240—6
***o*-Nitrobenzoësäure**	167	0·616	22·63	0·3101	7·3795	44·19	5·0910	30·49	2·2885	13·70	0·27344—4
***p*-Nitrobenzoësäure**	167	0·0396	602·7	0·3836	0·2771	1·659	0·1708	1·023	0·1063	0·6375	0·60896—7
Salicylsäure	138	0·102	61·03	0·2203	2·2614	16·39	1·7632	12·78	0·4982	3·61	0·11502—5
***m*-Toluylsäure**	136	0·00514	138·8	0·0809	0·9801	7·207	0·9007	6·623	0·0796	0·584	0·53282—7
***o*-Toluylsäure**	136	0·0120	115·1	0·1108	1·1816	8·683	1·0507	7·721	0·1310	0·962	0·96636—7
***p*-Toluylsäure**	136	0·00515	393·8	0·1326	0·3454	2·540	0·2996	2·203	0·0458	0·337	0·05526—7
***o*-Chlorbenzoësäure**	156·5	0·132	75·0	0·2690	2·0868	13·334	1·5255	9·747	0·5613	3·587	0·00946—5
***β*-Naphtoësäure**	172	0·00678	2964	0·3590	0·0580	0·337	0·0372	0·216	0·0208	0·121	0·16558—8
Zimtsäure	148	0·00355	301·3	0·0982	0·4911	3·319	0·4429	2·993	0·0482	0·326	0·02644—7

langen. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade stellte ich die Übersättigung her und brachte die Flüssigkeit sodann mit überschüssiger fester Substanz in den Rotationsapparat. Es zeigte sich hierbei die unerwartete Erscheinung, dass die Lösungen mit grosser Zähigkeit übersättigt blieben. Bei den löslichsten Säuren trat diese Thatsache am deutlichsten hervor. Ich lasse zum Belege einige Daten folgen (Tabelle II). Die Tage beziehen sich auf die Zeit, während welcher die Lösungen im Apparat rotierten. Die ccm beziehen sich auf $^1/_{16}$-normal Barytwasser. Der in Klammern darunter gesetzte Wert gilt für Lösungen von überschüssiger Säure in Wasser, welche vorher nicht übersättigt, sonst aber ganz wie die anderen behandelt waren. Da auch die löslichste der hier angeführten Säuren (*o*-Nitrobenzoësäure) noch zu den relativ schwer löslichen (22·6 Liter) gehört, ist es wahrscheinlich, dass solche Erscheinungen bei den Lösungen der Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure u. a. in erhöhtem Masse auftreten. Es kommt häufig vor, dass Löslichkeitsbestimmungen nur durch Abkühlen und Stehenlassen (unter „öfterem" Umschütteln) der übersättigten Lösungen ausgeführt werden. Dieses Verfahren ist sonach unzuverlässig[1]).

Tabelle II. Übersättigungserscheinungen.

o-Nitrobenzoësäure ($v = 22·63$ Liter).

3. Tag	4. Tag	12. Tag	20. Tag
18·45 ccm (15·29)	17·93 ccm (15·38)	17·77 ccm (15·36)	17·66 ccm (15·36)

m-Nitrobenzoësäure ($v = 48·9$ Liter).

9. Tag	15. Tag		
15·51 ccm (15·13)	15·50 ccm (15·11)		

α-Bromzimtsäure ($v = 57·56$ Liter).

1. Tag	2. Tag	5. Tag	
6·13 ccm (6·05)	6·09 ccm (6·03)	6·04 ccm (6·05)	

Salicylsäure ($v = 61·03$).

2. Tag		4. Tag		8. Tag		
12·83 ccm (12·10	12·73 ccm 12·09)	12·53 ccm (12·11	12·47 ccm 12·12)	12·35 ccm (12·12	12·28 ccm 12·11)	

[1]) Vielleicht lässt sich hierdurch teilweise die oft sehr erhebliche Abweichung der Löslichkeitsangaben in der Litteratur erklären.

§ 3.

Fraktionierte Fällung einer Säure.

Wir wollen nun zu den theoretischen Betrachtungen übergehen und zunächst den einfachsten Fall untersuchen, wo es sich nur um eine Säure handelt. Es sollen S Mole der Säure als Natriumsalz in hinreichender Verdünnung in Lösung sein, so dass die Dissociation als vollständig angesehen werden kann. Bringen wir Wasserstoffionen in der Form von Salzsäure hinzu, welche bei dieser Verdünnung ebenfalls vollkommen dissociiert ist, so wird sich der Gleichgewichtszustand ändern. Die hier in Betracht kommenden freien Säuren sind nicht vollständig dissociiert, und eine Anzahl Säureionen muss mit dem Wasserstoff zu nicht dissociierten Molekeln zusammentreten. Ist von ihnen eine genügende Menge vorhanden, so wird ein Teil aus der Lösung ausfallen, wenn die Löslichkeit der nicht dissociierten Säure überschritten ist. Für den jetzigen Gleichgewichtszustand gelten folgende Beziehungen. Nach dem Massenwirkungsgesetz muss das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen gleich der Konzentration des gelösten nicht dissociierten Anteils multipliziert mit einer Konstanten sein. Der ausgefallene Anteil wird sich an dieser Gleichgewichtsgleichung nicht mehr beteiligen.

Es ist demnach:

$$\frac{a}{v} \cdot \frac{h}{v} = k \cdot \frac{l}{v}$$

oder

$$a \cdot h = k \cdot l \cdot v \qquad \text{(I)}$$

wo a die Anzahl der Säureionen, h die der Wasserstoffionen ist. l bedeutet die nicht dissociierten Molekeln. v ist das Volumen in Litern ausgedrückt und k die Dissociationskonstante.

Für eine gesättigte Lösung der Säure in reinem Wasser unter Beibehaltung desselben Volumens geht die Gleichung (I), da $a = h$ ist, über in

$$h^2 = k \cdot l \cdot v.$$

Durch Titration können wir nun noch die Summe $h + l$ bestimmen und aus diesen beiden Gleichungen somit h und l berechnen. Da in gesättigten Lösungen l für ein bestimmtes Volumen eine konstante Zahl ist, muss das Produkt der Ionen auch eine Konstante sein:

$$h^2 = C \qquad \text{(II)}$$

Da wir bei unserem System Natriumsalz + Salzsäure von der Annahme ausgingen, dass ein Teil der nicht dissociierten Molekeln ausfällt, haben wir auch hier eine gesättigte Lösung vor uns und das

Produkt der Ionen muss gleich C sein. Bezeichnen wir die in dem ganzen System vorhandene Säuremenge mit S und die des Wasserstoffs mit H, so gilt die Gleichung:

$$(S - l - u)(H - l - u) = C. \qquad \text{(III)}$$

l ist hier wieder die Anzahl der in Lösung befindlichen nicht dissociierten Säuremolekel, und u bedeutet den gesuchten ausgefallenen Anteil. Es ist aus dieser Gleichung:

$$u = \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{4C + (H - S)^2} + \frac{H - 2l + S}{2} \qquad \text{(IV)}$$

Von diesen beiden Werten entspricht natürlich nur einer den Thatsachen, und dies ist hier derjenige, welcher sich aus dem negativen Werte der Wurzel berechnet.

Um die Anwendbarkeit dieser Betrachtungen zu prüfen, wurden drei Säuren aus ihren Salzlösungen fraktioniert gefällt. Die Fällung einer jeden geschah gleichzeitig in sechs Gefässen, die mit steigender Anzahl Wasserstoffionen beschickt waren. Zugleich stellte ich für die dritte Fällung Parallelversuche an, um zu sehen, ob thatsächlich ein Gleichgewichtszustand eintrat. Die Volumina betrugen stets genau 135 ccm. Von jeder Säure kamen 2·5 Millimol in Anwendung. Die Wasserstoffionen wurden in Gestalt von $^1/_{10}$-normal HCl zugefügt. Die Tabelle III giebt eine Übersicht über diese Versuche. Die Bedeutung der Zahlen ist aus den am Kopfe der Tabelle stehenden Angaben ersichtlich. Die Berechnung der Werte in Reihe 5 will ich an einem Beispiele durchführen.

Es seien 2·5 Millimol der *o*-Jodbenzoësäure in 25·00 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge (= 2·5 Millimol) gelöst und nach Zusatz von 10·00 ccm $^1/_{10}$-normal Salzsäure (= 0·001 Millimol) auf das Volumen 135 ccm gebracht worden. Die ausgefallene Menge der Säure ergiebt sich aus Gleichung IV.

Nach Tabelle I ist für 135 ccm gesättigte Lösung das Produkt der Ionen $C = (0{\cdot}001686 \,.\, 0{\cdot}135)^2 = 0{\cdot}000000005178$, die Anzahl der nicht dissociierten Molekeln $l = 0{\cdot}002152 \,.\, 0{\cdot}135 = 0{\cdot}0002905$. $H = 0{\cdot}001$, $S = 0{\cdot}0025$ nach Annahme. Bei Benutzung des negativen Vorzeichens der Wurzel ergiebt sich für

$$u = 0{\cdot}0006802 \text{ Mol}$$

und nach Multiplikation mit 248, dem Molekulargewicht der *o*-Jodbenzoësäure,

$$n = 0{\cdot}1687 \text{ Gramm.}$$

Durch den Versuch wurde $u = 0{\cdot}1683$ Gramm bestimmt.

Tabelle III.

Fraktionierte Fällung einer Säure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gewicht der aufgelösten Säure	Zur Neutralisation gebrauchte $^1/_{10}$ *NaOH*	Zugesetzte $^1/_{10}$ *HCl*	Zeitdauer der Rotation	Ausgefallene Säuremenge	
				berechnet	gefunden
		o-Jodbenzoësäure ($v = 260{\cdot}6$ Liter).			
0·6200 g	25·00 ccm	5·00 ccm	6 Tage	0·0469 g	0·0461 g
„	„	10·00	„	0·1687	0·1683
„	„	12·50	„	0·2291	0·2276
„	„	12·50	„	0·2291	0·2271
„	„	15·00	„	0·2886	0·2927
„	„	20·00	„	0·4026	0·4043
„	„	25·00	„	0·4915	0·4873
		Zimtsäure ($v = 301{\cdot}3$ Liter).			
0·3700	25·00	5·00	9 Tage	0·0140	0·0135
„	„	10·00	„	0·0880	0·0840
„	„	12·50	„	0·1250	0·1191
„	„	15·00	„	0·1619	0·1575
„	„	20·00	„	0·2356	0·2306
„	„	25·00	„	0·3037	0·2988
		p-Toluylsäure ($v = 393{\cdot}8$ Liter).			
0·3400	25·00	5·00	9 Tage	0·0273	0·0276
„	„	10·00	„	0·0954	0·0934
„	„	12·50	„	0·1226	0·1278
„	„	12·50	„	0·1226	0·1271
„	„	15·00	„	0·1633	0·1617
„	„	20·00	„	0·2310	0·2264
„	„	25·00	„	0·2934	0·2916

Die Übereinstimmung mit den berechneten Grössen ist befriedigend. Bei den leichter löslichen Säuren stellte ich, um durch die dauernden Übersättigungserscheinungen nicht zu viel Material und Zeit zu verlieren, die Versuche in der Weise an, dass die Säuren in Wasser gelöst wurden, welches 25 ccm $^1/_{10}$-normal Natronlauge auf 135 ccm enthielt. Diese Menge Natronlauge braucht 2·5 Millimol der Säure zur Sättigung, welche dann als Säureionen in der Lösung vorhanden sind. Dadurch wird die Dissociation der freien Säure zurückgedrängt, und infolgedessen wird ihre Löslichkeit geringer werden. Die Differenz lässt sich analog den obigen Betrachtungen durch Rechnung ermitteln. Der Gleichgewichtszustand einer solchen Lösung wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$(H - d)(H - d + S') = H^2 = C, \qquad (V)$$

wo S' die als Salz vorhandenen Säureionen und d die Verminderung der Säure- bezw. Wasserstoffionen der freien Säure bedeutet. Daraus berechnet sich

$$d = \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{4H^2 + S'^2} + \frac{2H + S'}{2} \qquad \text{(VI)}$$

Diese Grösse lässt sich durch das Experiment bestimmen[1]). Es ist die Differenz zwischen der Acidität einer Säurelösung in reinem Wasser und in der Salzlösung. Die Versuche sind in Tabelle IV enthalten. In derselben kommen die berechnete und gefundene Acidität zum Vergleich. Zur Titration wurde Barytwasser (87·00 ccm = 100 ccm $^1/_{16}$-normal $Ba(OH)_2$) verwendet.

Tabelle IV.

Rückdrängung der Löslichkeit.

Name der Säure	In 135.0 Wasser enthaltene ccm $^1/_{10}$ $NaOH$	In 135.0 Wasser enthaltene dissoc. Mol	Titriertes Volumen	Soll zur Neutralisation brauchen	Braucht zur Neutralisation
Salicylsäure	25·00	0·0025	47·68 ccm	8·93 ccm	9·24 ccm ca. $^1/_{16}$ $Ba(OH)_2$
o-Toluylsäure	25·00	0·0025	47·68	5·22	5·40 ccm ca. $^1/_{16}$ $Ba(OH)_2$
p-Toluylsäure	25·00	0·0025	22·35	6·88	6·90 ccm ca. $^1/_{160}$ $Ba(OH)_2$
o-Jodbenzoësäure	25·00	0·0025	22·35	6·77	6·77 ccm ca. $^1/_{160}$ $Ba(OH)_2$

Die in der vorletzten Reihe der Tabelle IV stehenden Werte ermittelte ich für Salicylsäure auf folgende Weise.

Nach Tabelle I sind in 135 ccm gesättigter rein wässeriger Lösung 0·01639·0·135 Mol Säure enthalten, welche durch Rückdrängung der Dissociation infolge des Salzgehaltes um d Mol vermindert werden. In Gleichung VI ist demnach

$H = 0{\cdot}00361 \,.\, 0{\cdot}135$ (nach Tabelle I)

und $S' = 0{\cdot}0025$ nach Versuchsbedingung. Wir erhalten also nach (VI) für $d = 0{\cdot}0002016$ Mol.

Von der salzhaltigen Lösung wurden 47·68 ccm zur Titration verwendet, zu deren Sättigung demnach von obigem Barytwasser

$$\frac{(0{\cdot}01639 \,.\, 0{\cdot}135 - 0{\cdot}0002016) \,.\, 47{\cdot}68 \,.\, 16000 \,.\, 0{\cdot}87}{135} = 8{\cdot}93 \text{ ccm}$$

nötig wären.

Gebraucht wurden 9·24 ccm.

Umgekehrt ist es möglich, aus dieser Differenz die Dissociationskonstante zu bestimmen. Aus der Gleichung V ergiebt sich für

$$H = \frac{d\,(S' - d)}{S' - 2\,d}. \qquad \text{(VII)}$$

[1]) Vergl. Noyes, diese Zeitschr. **6**, 241. 1890.

Bezeichnet man mit x den Dissociationsgrad, so ist

$$x = \frac{h}{h+l}.$$

$h+l$ ist die bekannte Acidität der Säurelösung in Wasser. Nach der Dissociationsgleichung ist die Dissociationskonstante

$$k = \frac{x^2}{(1-x)\,v} \qquad \text{(VIII)}$$

Die numerische Rechnung zeigt, dass eine gegebene Veränderung der Grösse x eine verhältnismässig grössere Differenz für k bedingt. Soll daher diese Gleichung zur Berechnung von k dienen, muss x resp. die Löslichkeitsdifferenz mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, und ausserdem muss ein äusserst sorgfältig gereinigtes Material zur Verwendung gelangen. Dadurch, dass man die Löslichkeitsdifferenzen für Salzlösungen von verschiedenem Gehalt misst, lässt sich eine Tabelle, ähnlich denen für die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen, aufstellen und aus ihr der Wert für k berechnen.

Obgleich es nicht wahrscheinlich ist, die Genauigkeit und Konstanz der elektrischen Messungen zu erreichen, so ist uns doch ein neuer unabhängiger Weg an die Hand gegeben, diese wichtige Konstante zu bestimmen und die allgemeine Gültigkeit und Zuverlässigkeit dieser Anschauungen und der sich daraus ergebenden Schlüsse zu bestätigen.

§ 4.

Fraktionierte Fällung zweier Säuren.

Wir wollen nun zu den Gleichgewichtszuständen übergehen, welche eintreten, wenn zwei Säuren gleichzeitig in Lösung sind. Versetzen wir eine Lösung der Natriumsalze zweier Säuren mit Salzsäure, so werden auch hier die Säureionen mit den Wasserstoffionen teilweise zu nicht dissociierter Säure zusammentreten und nach Überschreitung der Löslichkeit ausfallen. Für diesen Zustand gelten analog den Betrachtungen, welche zu Gleichung III führten, folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}(S_1 - l_1 - u_1)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= k_1 . l_1 . v \\ (S_2 - l_2 - u_2)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= k_2 . l_2 . v\end{aligned} \qquad \text{(IX)}$$

Die Indices bezeichnen die einzelnen Säuren. Diese Gleichungen gelten ganz allgemein, also auch für solche Fälle, wo von einer Säure nichts ausfällt d. h. u_1 oder $u_2 = 0$ wird. Der Gleichgewichtszustand, welcher eintritt, wenn beide $u = 0$ werden, gehört nicht mehr in den Rahmen dieser Betrachtungen, die sich auf heterogene Gemische be-

ziehen. Löst man indessen für diesen Fall die Gleichungen auf, so kommt man zu demselben Ergebnisse, das Nernst für die Verteilung zweier Säuren auf eine Basis berechnet hat, und das in dem Satze seinen Ausdruck findet: „Das Teilungsverhältnis zweier Säuren in Bezug auf eine Basis ist gleich dem Verhältnis der Dissociationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung."

Aus den Gleichungen IX lassen sich die Grössen u und l stets berechnen. Für den Fall, dass nur eine Säure ausfällt (S_2), wird ein u (u_1) $= 0$ und l_2 wird eine Konstante, welche aus der Tabelle I zu ersehen ist. Diese Konstante ist der nicht dissociierte Anteil der Säure für eine gesättigte Lösung, in diesem speziellen Falle für 135 ccm. Es bleiben in unseren Gleichungen demnach nur noch die Unbekannten l_1 und u_2, zu deren Bestimmung die vorhandenen Beziehungen ausreichen. Da für die Säure S_2 die Lösung gesättigt ist, können wir $k_2 l_2 v = C_2$ setzen, und die Gleichungen erhalten die Gestalt:

$$\begin{aligned}(S_1 - l_1)(H - l_1 - l_2 - u_2) &= k_1 . l_1 . v \\ (S_2 - l_2 - u_2)(H - l_1 - l_2 - u_2) &= C_2\end{aligned} \qquad (X)$$

Die allgemeine Auflösung nach u, dessen Berechnung allein von Interesse ist, nimmt eine sehr komplizierte Form an. Im gegebenen Falle setzt man am besten die dem Versuche entsprechenden Zahlenwerte ein, wie an einem Beispiel erläutert werden soll.

Es seien 0·6200 g (= 2·5 Millimol) *o*-Jodbenzoësäure und 0·3400 g (= 2·5 Millimol) *p*-Toluylsäure in 50·00 ccm (= 5·0 Millimol) $^1/_{10}$-normal Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 25·00 ccm (= 2·5 Millimol) $^1/_{10}$-normal Salzsäure auf das Volumen 135 ccm gebracht worden. Durch den Versuch wurde ermittelt, dass nur *p*-Toluylsäure ausfiel. In Gleichung X ist demnach:

$S_1 = S_2 = H = 0{\cdot}0025$ nach Versuchsbedingung.

Nach Tabelle I ist ferner

$k_1 = 0{\cdot}00132$ als Affinitätskonstante für *o*-Jodbenzoësäure,

$c_2 = (0{\cdot}000337 . 0{\cdot}135)^2$ als Produkt der Ionen in 135 ccm einer gesättigten Lösung von *p*-Toluylsäure,

$l_2 = 0{\cdot}002203 . 0{\cdot}135$ als gelöster nicht dissociierter Anteil derselben Lösung.

Setzt man diese Werte ein, so erhält man

$$u_2 = 0{\cdot}002038 \text{ Mol}$$
$$= 0{\cdot}2772 \text{ Gramm.}$$

Gefunden wurden 0·2764 Gramm (vergl. Tabelle V, letzte Zeile).

Auch bei den übrigen Versuchen, deren Ergebnisse in Tabelle V enthalten sind, kamen zur Vereinfachung der Rechnung gleiche Mengen (2·5 Millimol) Säure- und Wasserstoffionen zur Verwendung.

Tabelle V.

Fraktionierte Fällung zweier Säuren, wenn nur eine Säure ausfällt.

Gewicht der Säuren und Art des Zusatzes	ccm $^1/_{10}$ *NaOH*	ccm $^1/_{10}$ *HCl*	Zeitdauer der Rotation	Ausgefallene Säure berechnet	Ausgefallene Säure gefunden	Welche Säure fällt aus?
			m-Brombenzoësäure und *o*-Toluylsäure.			
0·5025 *m*-Brombenzoësäure gelöst 0·3400 *o*-Toluylsäure fest	25·00	0·00	6 Tage	0·3178 g	0·3151 g	*m*-Brombenzoësäure
dasselbe	25·00	0·00	„	0·3178	0·3132	„
			o-Jodbenzoësäure und Zimtsäure.			
0·6200 *o*-Jodbenzoës. gelöst 0·3700 Zimtsäure fest	25·00	0·00	„	0·2866	0·2839	Zimtsäure
0·6200 *o*-Jodbenzoës. fest 0·3700 Zimtsäure gelöst	25·00	0·00	„		0·2802	„
0·6200 *o*-Jodbenzoësäure 0·3700 Zimtsäure beide gelöst	50·00	25·00	„		0·2829	„
0·6200 *o*-Jodbenzoësäure 0·3700 Zimtsäure beide fest	25·00	0·00	„		0·2831	„
			o-Jodbenzoësäure und *p*-Toluylsäure.			
0·6200 *o*-Jodbenzoës. gelöst 0·3400 *p*-Toluylsäure fest	25·00	0·00	„	0·2772	0·2757	*p*-Toluylsäure
0·6200 *o*-Jodbenzoës. fest 0·3400 *p*-Toluyls. gelöst	25·00	0·00	„		0·2763	„
0·6200 *o*-Jodbenzoësäure 0·3400 *p*-Toluylsäure beide fest	25·00	0·00	„		0·2789	„
0·6200 *o*-Jodbenzoësäure 0·3400 *p*-Toluylsäure beide gelöst	50·00	25·00	„		0·2764	„

Bei den beiden letzten Versuchsreihen gelangte ich auf vier verschiedenen Wegen zu demselben Gleichgewichtszustand. Zunächst wurde zur Lösung des Natriumsalzes der einen Säure die andere in fester Form zugesetzt (zwei Wege), dann brachte ich zu den Natriumsalzlösungen beider Säuren das halbe Äquivalent Salzsäure (2·5 Millimol) und schliesslich wurden beide Säuren in Wasser gelöst, welchem ein halbes Äquivalent

Natronlauge (2·5 Millimol) zugesetzt war. Die Übereinstimmung mit der Rechnung ist auch hier genügend.

Der für praktische Verhältnisse wichtigste und rechnerisch einfachste Fall ist der, wo beide Säuren ausfallen, d. h. u_1 und u_2 in dem System IX bestimmte Werte haben. Da die Lösung in Bezug auf beide Säuren gesättigt ist, sind die rechten Seiten der Gleichungen gleich C_1 bezw. C_2 zu setzen und wir erhalten:

$$\begin{aligned}(S_1 - l_1 - u_1)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= C_1 \\ (S_2 - l_2 - u_2)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= C_2\end{aligned} \qquad \text{(XI)}$$

Hierin sind u_1 und u_2 unbekannt.

Tabelle VI.

Fraktionierte Fällung zweier Säuren, wenn beide Säuren ausfallen.

Gewicht der Säuren	ccm $^1/_{10}NaOH$	ccm $^1/_{10}HCl$	Zeitdauer	Gesamtgewicht berechnet g	Gesamtgewicht gefunden g	Anteile berechnet g	Anteile gefunden g
				o-Jodbenzoësäure und *p*-Toluylsäure.			
0·6200 *o*-Jodbenzoës. 0·3400 *p*-Toluylsäure *a a* 2·5 Millimol	50·00	10·00	5 Tage	0·0930	0·0958	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·0930 *p*-Toluylsäure	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·0958 *p*-Toluylsäure
„	50·00	20·00	„	0·2250	0·2304	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2250 *p*-Toluylsäure	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2304 *p*-Toluylsäure
„	50·00	25·00	„	0·2772	0·2781	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2772 *p*-Toluylsäure	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2781 *p*-Toluylsäure
„	50·00	25·00	„	0·2772	0·2775	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2772 *p*-Toluylsäure	0·0000 *o*-Jodbenzoës. 0·2775 *p*-Toluylsäure
„	50·00	30·00	„	0·3486	0·3470	0·0455 *o*-Jodbenzoës. 0·3031 *p*-Toluylsäure	0·0579 *o*-Jodbenzoës. 0·2891 *p*-Toluylsäure
„	50·00	40·00	„	0·6032	0·5917	0·3081 *o*-Jodbenzoës. 0·2951 *p*-Toluylsäure	0·2933 *o*-Jodbenzoës. 0·2984 *p*-Toluylsäure
„	50·00	50·00	„	0·7849	0·7828	0·4915 *o*-Jodbenzoës. 0·2934 *p*-Toluylsäure	0·4804 *o*-Jodbenzoës. 0·3024 *p*-Toluylsäure

Gewicht der Säuren	ccm $^1/_{10}$ $NaOH$	ccm $^1/_{10}$ HCl	Zeitdauer	Gesamtgewicht berechnet g	Gesamtgewicht gefunden g	Anteile berechnet g	Anteile gefunden g
o-Jodbenzoësäure und Zimtsäure.							
0·6200 o-Jodbenzoës. 0·3700 Zimtsäure aa 2·5 Millimol	50·00	10·00	7 Tage	0·0850	0·0807	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·0850 Zimtsäure	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·0807 Zimtsäure
„	50·00	20·00	„	0·2261	0·2271	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·2261 Zimtsäure	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·2271 Zimtsäure
„	50·00	25·00	„	0·2866	0·2789	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·2866 Zimtsäure	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·2866 Zimtsäure
„	50·00	25·00	„	0·2866	0·2831	0·0000 o-Jodbenzoës. 0·2866 Zimtsäure	0·0000 o-Jodbonzoës. 0·2866 Zimtsäure
„	50·00	30·00	„	0·3693	0·3571	0·0697 o-Jodbenzoës. 0·2996 Zimtsäure	0·0611 o-Jodbenzoës. 0·2960 Zimtsäure
„	50·00	40·00	„	0·6138	0·5960	0·3089 o-Jodbenzoës. 0·3049 Zimtsäure	0·2913 o-Jodbenzoës. 0·3047 Zimtsäure
„	50·00	50·00	„	0·7952	0·7935	0·4915 o-Jodbenzoës. 0·3037 Zimtsäure	0·4821 o-Jodbenzoës. 0·3115 Zimtsäure
m-Jodbenzoësäure und Anissäure.							
0·6200 m Jodbenzoës. 0·3800 Anissäure aa 2·5 Millimol	50·00	25·00 (beide Säuren gelöst)	6 Tage	0·4633	0·4657		
„	25·00	0·00 (m-Jodbenzoësäure gelöst Anissäure fest)	„		0·4640	0·2972 m-Jodbenzoësäure	0·3136 m-Jodbenzoësäure
„	25·00	0·00 (Anissäure gelöst m-Jodbenzoësäure fest)	„		0·4635	0·1661 Anissäure	0·1514 Anissäure
„	25·00	0·00 (Beide fest zugesetzt)	„		0·4652		

Bei der Übertragung dieser Beziehungen auf praktische Fälle kann man die Berechnung durch folgende Überlegung sehr vereinfachen. Die rechten Seiten der Gleichungen C_1 und C_2 sind sehr kleine Grössen, für die Bestimmung der Unbekannten u_1 und u_2 kommt hauptsächlich nur ihr Quotient $\frac{C_1}{C_2}$ in Frage. Dividiert man beide Gleichungen und kombiniert den erhaltenen Ausdruck:

$$\frac{S_1 - l_1 - u_1}{S_2 - l_2 - u_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

mit einer der beiden vorhergehenden Gleichungen (XI), kann man in dieser die rechte Seite gleich Null setzen.

Die Versuche stellte ich in derselben Weise an, wie bei der fraktionierten Fällung einer Säure (Tabelle III). Die Berechnung ist vollkommen analog derjenigen, welche für die Gleichung X ausgeführt wurde. Die hinzukommenden Grössen l_1 und C_1 sind ebenfalls aus der Tabelle I ersichtlich. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI enthalten. Das Gesamtgewicht der ausgefallenen Säuren stimmt natürlich besser mit dem berechneten überein, als dies bei den Säureanteilen der Fall ist, da letztere aus der gefundenen Acidität berechnet wurden. Obgleich ich Säuren mit möglichst weit auseinanderliegenden Molekulargewichten verwendete, hatte doch ein geringer Fehler bei der Bestimmung der Acidität eine merkliche Abweichung der berechneten und gefundenen Anteile zur Folge.

§ 5.

Schlussbetrachtungen.

Wie man aus diesen Betrachtungen und Versuchen ersieht, hängt die Möglichkeit der Trennung zweier Säuren von der Verschiedenheit ihrer Löslichkeit und dem Verhältnis ihrer „Stärke" d. h. ihrem Dissociationsgrade ab. Je grösser die Differenz der Produkte dieser beiden Faktoren ist, desto vollkommener lassen sich die Säuren schon durch einmaliges fraktioniertes Fällen voneinander scheiden. Die zugehörige Salzsäuremenge lässt sich am zweckmässigsten aus Gleichung (XI) berechnen, wenn das entsprechende $u = 0$ wird, d. h. für l sein maximaler aus Tabelle I ersichtlicher Wert tritt. Die Lösung bleibt dann noch für beide Säuren gesättigt.

Ist z. B. ein Gemenge von 2·5 Millimol (0·6200 g) *o*-Jodbenzoësäure und 2·5 Millimol (0·3400 g) *p*-Toluylsäure zu trennen, löst man dasselbe in 50·00 ccm $^1/_{10}$-normal Natronlauge auf, und setzt ein gewisses Volumen $^1/_{10}$-normal Salzsäure zu, welches auf folgende Weise

berechnet wird. Nach Gleichung XI ist:

$$(S_1 - l_1 - u_1)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) = C_1$$
$$(S_2 - l_2 - u_2)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) = C_2$$

Index 1 soll für *o*-Jodbenzoësäure und 2 für *p*-Toluylsäure gelten. Da das Produkt der Ionen C_1 grösser als C_2 ist, lassen wir u_1 null werden und setzen für l_1 den aus Tabelle I für 135 ccm, bei welchem Volumen die Fällung vorgenommen werden soll, ersichtlichen Wert $= 0{\cdot}002152 \,.\, 0{\cdot}135 = 0{\cdot}0002905$ ein. Ferner ist:

$S_1 = S_2 = 0{\cdot}0025$ nach Versuchsbedingung,

$l_2 = 0{\cdot}002203 \,.\, 0{\cdot}135$ als gelöster nicht dissociierter Anteil der gesättigten Lösung.

Für H finden wir dann 0·00268 Mol = 26·80 ccm $^1/_{10}$-normal Salzsäure und für u_2, die ausgefallene *p*-Toluylsäure, 0·002097 Mol = 0·2845 g. Filtriert man jetzt ab und setzt noch 23·20 ccm Salzsäure und 1·6 ccm Wasser zu, so fallen bei diesem Volumen 0·4669 g *o*-Jodbenzoësäure aus.

Man erhält demnach durch diese eine Fraktionierung 84% der in dem Gemische enthaltenen *p*-Toluylsäure und 75% der *o*-Jodbenzoësäure sogleich in reinem Zustande. Durch Eindampfen des Filtrates lässt sich ferner der in Lösung gebliebene Anteil wiedergewinnen und durch weiteres Fraktionieren in derselben Weise trennen.

Auch für den Fall, dass drei oder mehr Säuren gleichzeitig in Lösung sind, gelten dieselben Beziehungen. Man erhält stets so viel Gleichungen wie Unbekannte.

Damit diese Betrachtungen mit Nutzen auf die Arbeiten im Laboratorium angewendet werden können, soll es meine nächste Aufgabe sein, die Tabelle I für möglichst viele der bekannten Säuren zu erweitern und den Einfluss der Temperatur auf die Fällung festzustellen, um eventuell die Anwendung eines Thermostaten entbehrlich zu machen. Ferner sollen diese Untersuchungen auch auf solche Säuren ausgedehnt werden, deren grosse Löslichkeit die Methode der Fällung ihrer Salzlösung mit Salzsäure ausschliesst. Bei diesen würden dann nach dem Vorgange von Chevreul, W. Heintz u. A. die schwerlöslichen Salze des Bleis, Magnesiums etc. heranzuziehen sein.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Ostwald für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielfachen fördernden Ratschläge bei Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über Salzbildung in alkoholischer Lösung.

Von

Ch. M. van Deventer und **Ernst Cohen.**

Dritte Mitteilung.

1. In einer früheren Mitteilung wurde berichtet über die Neutralisationswärme von in absolutem Alkohol gelöstem Natrium und Säure, welche ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst war. So wurde z. B. erhalten für:

Na-Äthylat mit	Essigsäure	+ 7·3 Kal.
„ „	Bromwasserstoffsäure	+ 12·4 „
„ „	Chlorwasserstoffsäure	+ 11·2 „

Als einmal für einen speziellen Zweck dem Alkohol ein wenig Wasser zugesetzt worden war, fand man, dass die Neutralisationswärme für *Cl H* sehr beträchtlich herabfiel [1]).

Diese auffallende Erscheinung hat uns veranlasst, für einige Fälle die Neutralisationswärme von Säure und Base in Alkoholwassergemischen näher zu untersuchen.

2. Die Untersuchung geschah mittels des Mischungskalorimeters, doch begegneten wir dabei folgenden Übelständen.

Die Verdünnungswärmen von Säuren, in Alkoholwassergemischen gelöst, sind beträchtlich und noch wahrnehmbar, wenn der Gehalt an gelöster Substanz auch nur sehr gering ist. Schon bei reinem Alkohol als Lösungsmittel war eine derartige Erscheinung beobachtet [1]), doch lag die Vermutung nahe, dass bei Benutzung von Alkoholwassergemischen die Verdünnungswärme schon bei mässigem Gehalt an gelöster Substanz keinen merklichen Wert haben würde.

Es stellte sich aber heraus, dass, selbst wenn das Gemisch viel Wasser enthielt, die Verdünnungswärme auch bei geringem Gehalt an gelöster Substanz noch wahrnehmbar ist, und deshalb sahen wir uns gezwungen, die Menge letzterer immer äusserst gering zu nehmen, und wohl so, dass immer nur eine Molekel Säure auf 300 Molekeln Alkohol

[1]) Diese Zeitschr. 8, 542. 1891.

sich befand, in der Voraussetzung, dass der vom Lösungsmittel eingenommene Raum nur mit Alkohol gefüllt sei.

Selbstverständlich wird die Genauigkeit der Resultate durch diese unumgängliche Fürsorge sehr beeinträchtigt, und noch mehr, weil die Korrektionen bei Benutzung von Gemischen infolge der schnellen Verdampfung dieser Flüssigkeiten einen bedeutenden Wert haben. Um zu sehen, ob man bei so geringem Gehalt an Säure wohl irgend einen brauchbaren Wert erhalten könne, wurde die Neutralisationswärme von $C_2H_4O_2$ und $NaOH$ in wässeriger Lösung bestimmt, indem die Menge der ersteren Substanz nicht mehr betrug als bei den Versuchen mit den Gemischen. Wir fanden als Mittel aus zwei Versuchen 13·5 Kal. statt 13·35 Kal. Die Kleinheit der thermischen Zahl ist also für sich nicht ein Hindernis; wohl aber macht sich der Nachteil derselben fühlbar, wenn man mit Alkoholwassergemischen arbeitet, bei welchen die Korrektionen so gross sind. In der That ist diese Korrektion weit grösser als bei Benutzung von absolutem Alkohol, und oft betrug sie sechs bis acht Prozent des ganzen thermischen Wertes. Es ist klar, dass bei solchem Einflusse der Korrektion die gegebenen Werte nur als Annäherungen betrachtet werden können, und wenn auch die Methode ausreicht, um die Hauptpunkte der studierten Erscheinung klar zu machen und in grossen Zügen das eigentümliche Verhalten darzulegen, glauben wir uns nicht berechtigt, auch in Einzelheiten aus den bekommenen Zahlen Schlüsse zu ziehen,

So wurde z. B. in 88-prozentigem Alkohol für Essigsäure und für Salzsäure nahezu derselbe Wert, 9 Kal. gefunden, doch wollen wir nicht behaupten, dass wirklich beiden Säuren dieselbe Zahl zukommt.

Bei der Berechnung der kalorischen Werte aus den beobachteten thermischen Daten musste die spezifische Wärme von Alkoholwassergemischen bekannt sein. Glücklicherweise ist die Reihe von Werten für Gemische von verschiedenem Gehalt zweimal mit trefflicher Übereinstimmung bestimmt worden[1]), so dass sie mit Zutrauen bei der Rechnung benutzt werden konnte.

3. Neutralisation von Chlorwasserstoffsäure.

Folgende Werte wurden erhalten, wenn die Säure neutralisiert ward mit Natrium, in Gemischen von verschiedener Zusammensetzung gelöst:

[1]) Dupré und Page, Philosophical Magazine, Augustheft 1869. Siehe Naumann in Gmelin-Kraut I, 1, 508. — Schüller, Inaug.-Dissert. Bonn 1869; siehe Wüllner, Lehrbuch, III, 593. Wir benutzten die Zahlen von Dupré und Page.

100	%	Alkohol	11·2 Kal.[1])
94·6	„	„	9·6 „
88	„	„	9·05 „
75	„	„	10·24 „
60	„	„	11·6 „
30	„	„	13·74 „

Jede Zahl wurde durch zwei Versuche festgestellt; diese Versuche gaben Resultate, welche höchstens drei Prozent untereinander abweichen.

4. Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure.

Für diese Säure wurde eine Reihe von Werten erhalten, deren Verlauf den für *ClH* bestimmten ganz analog war. Weil aber die Bromwasserstoffsäure eine Spur Verunreinigung enthielt, geben wir die Zahlen nur, um die Analogie im grossen zu zeigen, nicht um genaue Zahlenwerte zu liefern. So viel ist gewiss, dass auch in diesem Falle die Neutralisationswärme sehr beträchtlich sinkt, wenn der Gehalt an Wasser 5 bis 10 Prozente beträgt und dann allmählich steigt, bis sie für 30-prozentigen Alkohol dem Wert für reines Wasser gleich gekommen ist.

Die Zahlen sind:

100	%	Alkohol	12·4 Kal.
95	„	„	8·86 „
90	„	„	8·33 „
80	„	„	9·33 „
60	„	„	11·36 „
30	„	„	13·7 „

5. Neutralisation von Essigsäure.

100	%	Alkohol	7·3 Kal.
94	„	„	8·77 „
88	„	„	8·96 „
80	„	„	9·63 „
60	„	„	11·4 „
30	„	„	13·36 „

Auch hier ist jede Zahl der Mittelwert aus zwei Bestimmungen[2]).

6. Diskussion der Resultate.

Indem also bei Essigsäure die Neutralisationswärme ihr Minimum hat für absoluten Alkohol und bei Zusatz von Wasser fortwährend wächst, wie sich auch erwarten liess, zeigt sich bei Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure die eigentümliche Erscheinung, dass das Minimum bei etwa 90 Prozenten Alkohol im Gemische gelegen ist. Die

[1]) Diese Zeitschr. 8, 540. 1891.

[2]) Bei allen Versuchen war die Temperatur zwischen 15° und 20°.

Ursache dieser beim ersten Blicke sonderbaren Erscheinung soll nach unserer Meinung darin gesucht werden, dass die Natur der Reaktion abhängig ist von der Menge Wasser, welche im Alkoholwassergemische sich vorfindet. Natrium und Alkohol reagieren miteinander unter Bildung von Natriumäthylat; setzt man aber Wasser hinzu, so entsteht die Gelegenheit für die Bildung von Natriumhydroxyd, und je nach der Menge des Alkohols kann diese Substanz fast gar nicht, oder zum Teile, oder ganz in Ionen gespaltet sein.

Folgende Reaktionen können also stattfinden:

$$HCl + NaC_2H_5O = NaCl + C_2H_6O,$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$
$$H|Cl + Na|OH = Na|Cl + H_2O.$$

Es scheint aber im vorliegenden Falle die Komplikation vereinfacht zu werden, da schon eine geringe Menge Wasser der Bildung vom Äthylat im Wege steht.

Wir gelangten in folgender Weise zu diesem Schlusse, welcher schon a priori nicht unwahrscheinlich, wenn auch nicht gewiss ist.

100 g Alkohol von 88 Gewichtsprozenten wurden mit 2·4 g Natrium versetzt, und nach dem Erkalten mit 15 g Äthyljodid, das sich völlig löste. Man digerierte mit geschlossenem Gefässe während anderthalb Stunden bei 30° bis 40°; dann noch ebensolange bei 15° bis 20°. Darauf wurde mehr Wasser zugesetzt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und abdestilliert.

Offenbar konnte nun eins von beiden geschehen sein: entweder war Äthylat entstanden und hatte dies mit Äthyljodid Äther gebildet, oder das Natrium hatte sich zu Natriumhydroxyd gelöst und somit mit Äthyljodid nur Alkohol gegeben. Bei der Destillation bekam man ein Destillat, das zwar deutlich den Geruch von Äther zeigte, aber dennoch diese Substanz in so geringer Menge enthielt, dass es nicht gelang durch Ausschütteln mit Wasser und Fraktionieren sie in merklicher Menge zu isolieren. Ein anderes Mal änderte man den Versuch in der Weise ab, dass man, ohne bei niedriger Temperatur zu neutralisieren, sofort nach der Mischung destillierte; auch dann bekam man nur eine nicht isolierbare Spur Äther, und doch hätte die Menge Äthyljodid, 15 g, ausgereicht, um 7 g, also etwa 9 ccm Äther zu geben, wenn das Natrium sich völlig in Äthylat umgesetzt hatte[1]).

Bei unseren Versuchen mit Alkoholwassergemischen von 90 Prozenten Alkohol war also das Natriumäthylat höchstens nur spurweise vorhanden.

[1]) Eine Molekel C_2H_5J bildet mit Natriumäthylat eine Molekel $C_4H_{10}O$.

Bei Benutzung eines Gemisches, das etwa 10 Prozente Wasser enthält, verläuft die Reaktion also zwischen *HCl* und *NaOH*, und zwar, weil bekanntlich die Ionenspaltung von Alkohol sehr beeinträchtigt wird, grossenteils zwischen nicht gespaltenem *ClH* und nicht gespaltenem *NaOH*.

In folgender einfacher Weise kann man sich leicht überzeugen von dem geringen Betrag der Ionenspaltung bei Gegenwart von vielem Alkohol. Man giesst in ein Becherglas etwa 30 ccm 90-prozentigen Alkohols, setzt einen Tropfen Natronlösung hinzu und einige Tropfen Phenolphtaleïn; die Flüssigkeit wird alsdann schwachrot gefärbt. Verdünnt man sie mit Alkohol, so bleibt die Färbung schwach; setzt man aber Wasser hinzu, so wird sie stärker, und zwar mehr, je mehr man Wasser zugesetzt hat. Der Natriumphenolphtaleïnat ist also in 90-prozentigem Alkohol nur sehr wenig gespalten, und diese Thatsache stützt die Ansicht, dass auch bei anderen Substanzen dies der Fall sein wird.

Die Reaktion in 90-prozentigem Alkohol ist somit eine ganz andere als in absolutem Alkohol und auch eine andere als in reinem Wasser. Bei höherem Wassergehalt kann die Menge der Ionen zunehmen und wird die Reaktion eine gemischte: neben einander geschehen die Neutralisationen von *NaOH* und *ClH* in gespaltenem und nichtgespaltenem Zustande, indem bei einem Gehalt von 70 Prozenten Wasser die Spaltung schon vollständig zu sein scheint. Bei *ClH* und *BrH* hat man den Fall, dass die Neutralisationswärme der nichtgespaltenen Substanz kleiner ist, als diejenige der gespaltenen, und auch als diejenige der ungespaltenen Säure und Äthylat; bei Essigsäure hingegen ist letztere Grösse die geringste.

Es wäre gewiss sehr wichtig, wenn man eine ausgedehnte Reihe von kalorischen Mischungsversuchen mit 90-prozentigem Alkohol in genügender Genauigkeit ausführen könnte, denn so würde man Werte bekommen, welche Reaktionen zwischen den ungespaltenen Ionen entsprechen, und somit diejenigen sind, welche man suchte, als man anfing kalorische Mischungsversuche anzustellen, und als welche man viele Jahre hindurch die für wässerige Lösungen erhaltenen Werte betrachtet hat. Es scheint uns jedoch, dass die erwähnten Übelstände: die Notwendigkeit, mit sehr geringen Mengen der reagierenden Substanzen zu arbeiten und die grosse Korrektion, in vielen Fällen im Wege stehen werden. Unterschiede von einigen Prozenten sind nicht mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, und deshalb würden Versuche über doppelte Zersetzung, über Avidität, wohl schwerlich zu sicheren Schlüssen Anlass geben können.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

Über einige Fluoreszenzerscheinungen.

Von

Edgar Buckingham.

Es ist in den letzten Jahren durch die mannigfaltigsten Versuche bewiesen worden, dass Materie, die sich in dem sogenannten Ionenzustand befindet, im allgemeinen, wenn wir von den elektrischen Eigenschaften absehen, dieselbe Eigenschaft besitzt wie andere Materie. Besonders deutlich tritt diese Ähnlichkeit beim osmotischen Druck hervor. Nachdem es von Ostwald bewiesen worden ist, dass Ionen, eben wie andere Stoffe, ganz bestimmte ihnen eigentümliche Farben haben können, scheint es auch einiges Interesse zu bieten, zu untersuchen, ob nicht auch Fluoreszenzerscheinungen mit der Anwesenheit von Ionen verknüpft sein können.

Dass Fluoreszenz ohne Ionen vorkommen kann, ist evident, denn es zeigen ja viele Substanzen (z. B. unreines Petroleum), die, soviel wir wissen, gar keine Ionen enthalten, doch eine starke Fluoreszenz. Das Interessante ist die Frage — giebt es Ionen, die fluoreszieren? Es sind schon viele Beobachtungen, namentlich von Stokes[1]), Pierre[2]) und Hagenbach[3]) vorhanden, aus denen man heute den Schluss ziehen würde, dass es fluoreszierende Ionen giebt. Da aber diese Beobachtungen schon vor der Aufstellung der jetzigen Ionentheorie ausgeführt wurden, so sind ihre Ergebnisse in dieser Hinsicht nicht genügend systematisch, dass man aus ihnen sichere Folgerungen betreffs der Ionentheorie ziehen könnte. Auf Veranlassung von Prof. Ostwald habe ich mich bemüht die Frage für ein paar fluoreszierende Elektrolyte näher zu untersuchen. Das Resultat, welches ich der näheren Beschreibung der Untersuchung hier vorausschicken werde, ist, dass es thatsächlich fluoreszierende Ionen giebt, und dass also bei Fluoreszenz wie bei den anderen optischen Phänomenen — Farbe, Brechung und Drehung der Polarisationsebene — die Ionen sich wesentlich wie gewöhnliche Stoffe verhalten. Meine

[1]) Phil. Trans. **142**, 463. — Pogg. Ann. **96**, 522. — Journ. Chem. Soc. **22**, 174.
[2]) Wiener Ber. **53 II**, 704.
[3]) Pogg. Ann. **146**, 65 und 375.

Experimente sind hauptsächlich mit Chininsalzen, über welche schon sehr interessante Versuche von Stokes[1]) vorliegen, ausgeführt worden. Jedoch habe ich auch einige andere Substanzen qualitativ geprüft und werde diese Versuche zuerst beschreiben.

Beobachtungsmethoden.

Die meisten optischen Beobachtungen geschahen nach der von Stokes angegebenen Methode, indem die zu untersuchenden Lösungen durch violettes Licht, welches in einen innen schwarz gestrichenen, mit schwarzen Vorhängen versehenen Kasten hineingelassen war, beleuchtet und durch gelbes Glas beobachtet wurden. Während der Beobachtung befand sich der Kopf des Beobachters innerhalb des dunkeln Kastens, und der Eintritt von allem, ausser dem erwähnten violetten Licht, wurde durch die schwarzen Vorhänge verhindert. Das violette Licht kam durch ein seitliches mit zwei Glasplatten, einem aus violettem und einem aus blauem Glas, geschlossenes Fenster in den Kasten hinein. Bei schwacher Beleuchtung wurde dann mit blossem Auge auf die fluoreszierenden violettbeleuchteten, in Probierröhrchen enthaltenen Lösungen gesehen. Bei starker Beleuchtung wurde vor das Auge immer ein gelbes Glas gestellt. Dieses Glas war zwar mit der blau-violetten Kombination nicht ganz komplementär, schützte aber das Auge vor dem direkt einfallenden Licht vollständig genügend. Die Beleuchtung war in den Wintermonaten diffuses Tageslicht oder auch, ausnahmsweise, das Licht eines Zirkoniumbrenners. Die meisten Versuche über Chininsalze wurden in den Sommermonaten und bei direktem Sonnenlicht ausgeführt. Diese Beobachtungsmethode setzt voraus, dass die zu untersuchenden Substanzen das Stokessche Gesetz befolgen, wie es bekanntlich die Chininsalze thun. Aus Hommels[2]) Versuchen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass Eosin diesem Gesetze nicht gehorcht. Meine Beobachtungen an Eosin wurden dementsprechend in gewöhnlichem Tageslicht ausgeführt und nicht in dem dunklen Kasten.

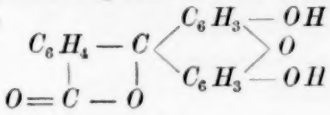
Die Lösungen, deren Fluoreszenz zu vergleichen war (von absoluten photometrischen Messungen war keine Rede), waren in zwei Probierröhrchen von möglichst gleichem Durchmesser enthalten. Natürlich wurden die Stellungen der zwei Probierröhrchen bei jedem irgendwie zweifelhaften Vergleich mehrmals miteinander vertauscht. Bei den Beobachtungen im dunkeln Kasten wurden die Röhrchen unter einem

[1]) Journ. Chem. Soc. **22**, 174.
[2]) Pogg. Ann. **143**, 159; Wied. Ann. **3**, 8. 10.

Winkel von 60° bis 90° mit der Richtung des einfallenden Lichtes angesehen, wobei beide Richtungen annähernd horizontal, die Axen der Probierröhrchen dagegen vertikal waren.

Versuche mit Eosin.

Diese Verbindung (Eosin $= C_{20} H_8 Br_4 O_5 =$ Tetrabromfluoreszëin) ist ein Tetrabromsubstitutionsprodukt des Fluoreszins, dessen Formel sich wie folgt



schreiben lässt.

Bei dem gelblichen Eosin, welches ich benutzt habe, ist die Bromierung in den Resorcinresten geschehen. Das Eosin ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, indem es zwei saure Hydroxyle enthält, deren Wasserstoffatome gegen Metall austauschbar sind. Das käufliche Präparat, welches zur Verwendung kam, war zwar nicht die reine Säure, sondern enthielt etwas Kalium, bestand jedoch, wie Versuche über seine Leitfähigkeit zeigten, wesentlich aus der freien Säure.

Es handelt sich nun darum, die Fluoreszenz des Eosins im Lichte der Ionentheorie zu prüfen, d. h. die Veränderungen dieser Fluoreszenz durch Verdünnung, Zusatz von Elektrolyten etc. zu untersuchen.

a. Einfluss von Verdünnung.

Wenn man zwei gleichgrosse Probierröhrchen bis auf dieselbe Höhe mit einer starken (etwa $^1/_{500}$-normal) Eosinlösung, und die von der Seite beleuchteten Röhrchen von oben betrachtet, so sieht man, ausser der gewöhnlichen roten Farbe des Eosins, auch eine grüne Fluoreszenz, die natürlich in der Nähe der beleuchteten Wand des Röhrchens am stärksten ist. Wenn man nun die eine Lösung durch Zugeben von Wasser verdünnt, so sieht man (immer von oben betrachtend), dass in diesem Rohr die grüne Fluoreszenz zugenommen hat. Weil nun durch die Verdünnung die Menge nichtdissociierten Eosins ab-, die Ionenmenge dagegen zugenommen hat, so liegt die Vermutung nahe, die Fluoreszenz sei durch die Ionen bedingt. Es braucht dabei kaum erwähnt zu werden, dass Wasserstoffionen nicht fluoreszieren, so dass wir nur die Eosinionen in Betracht zu ziehen haben. Wenn diese Vermutung richtig ist, so können wir nach der Ionentheorie voraussagen, was bei Zusatz verschiedener Elektrolyten geschehen muss.

b. Einfluss von Säuren.

Zusatz von Säuren muss die Fluoreszenz herunterdrücken, denn wenn man einem irgendwelche teilweise dissociierte Stoffe enthaltenden Systeme einen Überschuss eines Dissociationsprodukts zugiebt, so muss nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissociation zurückgehen. Hinzufügen einer Säure vermehrt die vorhandene Menge Wasserstoffionen, und folglich geht die Dissociation und dabei auch die Fluoreszenz des Eosins zurück. Stark dissociierte Säuren werden offenbar einen grösseren Einfluss als schwachdissociierte haben.

Der Versuch zeigte folgendes:

1. Die starken Säuren

$$H_2SO_4,\ HCl,\ HNO_3,\ CH_2ClCOOH,\ CHCl_2COOH$$

bewirken eine starke Verminderung der Fluoreszenz.

2. Die schwächeren Säuren, Bernsteinsäure ($COOH.CH_2)_2$ und Weinsäure ($COOH.CHOH)_2$, haben einen ähnlichen aber kleineren Einfluss.

3. Die sehr schwach dissociierte Essigsäure (CH_3COOH) hat immer noch, wenn in grosser Menge zugesetzt, einen vermindernden Einfluss auf die Fluoreszenz; dieser Einfluss ist aber im Verhältnis zu den Wirkungen der anderen erwähnten Säuren ein sehr schwacher.

c. Einfluss von Basen.

Basen in äquivalenter Menge zugesetzt bilden stark dissociierte Salze des Eosins. Wenn sie aber in grossem Überschuss vorhanden sind, so können zwei Fälle eintreten; eine starke Base wird durch seine freien positiven Ionen die Dissociation des gebildeten Salzes zurückdrängen, folglich die Fluoreszenz vermindern; eine schwache Base dagegen wird, weil es wenige positive Ionen enthält, keine solche Verminderung bewirken, sondern vielmehr eine Vermehrung, denn die Salze sehr schwacher Basen sind immer noch stark dissociiert. Je verdünnter die Eosinlösung ist, desto vollständiger dissociiert ist sie, und es kann deshalb eine starke Vermehrung der Fluoreszenz in sehr verdünnten Lösungen überhaupt nicht eintreten. In konzentrierteren Lösungen wird ein Überschuss einer starken Base eine Verminderung der Fluoreszenz sofort bewirken, welche Verminderung aber bei starker Verdünnung des Gemisches, wobei schliesslich alle vorhandenen Stoffe als beinahe vollständig dissociiert zu betrachten sind, wieder verschwinden muss.

Der Versuch zeigte folgendes:

1. Die starken Basen, KOH und $NaOH$, bewirken in sehr verdünnten Eosinlösungen eine kaum merkliche Vermehrung der Fluoreszenz. Bei konzentrierten Lösungen ($^1/_{500}$- bis $^1/_{2000}$-normal) bewirken sie, im

Überschuss immer, eine Verminderung der Fluoreszenz, die aber bei starker Verdünnung des Gemisches verschwindet.

2. Die schwache Base, NH_4OH, in grossem Überschuss einer starken Eosinlösung zugesetzt, bewirkt keine Verminderung, sondern eine Vermehrung, die aber durch Verdünnung zum Verschwinden gebracht wird.

d. Einfluss von Neutralsalzen.

Wenn dem Eosin ein Neutralsalz zugegeben wird, so geht eine Reaktion von der Form

$$\text{Eosin } H_2 + 2NaCl \rightleftarrows \text{Eosin } Na_2 + 2HCl$$

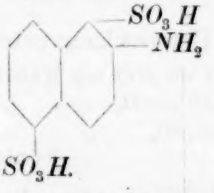
vor sich.

Wenn das Salz in grossem Überschuss vorhanden ist, so wird fast die ganze Menge saurer Wasserstoff des Eosins durch Metall ersetzt, und zwar ist wegen des grossen Überschusses von Metallionen viel von dem nichtdissociierten Eosinsalz gebildet, wobei gleichzeitig fluoreszierende Eosinionen verschwinden. Folglich muss eine grosse Menge von Neutralsalz die Fluoreszenz des Eosins herunterdrücken.

Der Versuch zeigte, dass unter den zwölf Salzen (KCl, KBr, KI, $KClO_3$, KNO_3, K_4FeCy_6, NH_4NO_3, NH_4Cl, $(NH_4.COO)_2$, $(NH_4)_2CO_3$, $NaNO_3$, $NaCl$), die ich verwendet habe, nur eins, welches übrigens in nicht sehr grosser Konzentration gebraucht wurde, keinen Einfluss bemerken liess. Dieses Salz war das $(NH_4)_2CO_3$. Sämtliche andere verminderten die Fluoreszenz.

Es scheint demnach der Schluss berechtigt, dass in wässerigen Eosinlösungen die grüne Fluoreszenz durch die Anwesenheit von Eosinionen bedingt ist, denn die Versuche haben überall gezeigt, dass da, wo nach den bekannten Prinzipien des Massenwirkungsgesetzes und der Ionentheorie, eine Veränderung der Ionenkonzentration geschieht, diese Veränderung von einer im gleichen Sinne verlaufenden Veränderung der Stärke der Fluoreszenz immer begleitet wird.

Versuche mit β-Naphtylamindisulfonsäure (1, 2, 5).



Da das mir zu Gebote stehende Präparat sich als unrein und zwar als alkalihaltig erwies, so habe ich keine ausgedehnten Versuche darüber

angestellt. Die Säure zeigt eine sehr schöne grünblaue Fluoreszenz. Durch Neutralisation mit *KOH* ist die Fluoreszenz der verdünnten Lösung (etwa $^1/_{500}$-normal) gar nicht merklich geändert, auch wenn man in starkem Sonnenlicht beobachtet. Dies ist leicht verständlich, wenn wir annehmen, dass das zweiwertige Ion fluoresziert.

Denn es geht aus der Leitfähigkeit der freien Säure hervor, dass sie bei 500 l schon zu etwa 95 % in ihre Ionen zerfallen ist, und es kann demnach die Ersetzung der Wasserstoffionen durch Kaliumionen keinen wesentlichen Einfluss auf die vorhandene Menge Säureionen ausüben.

Die feste Säure fluoresziert nicht.

Versuche mit Chininsalzen.

(Chinin = $C_9H_6(OCH_3)N - C_9H_{11}OH.N.CH_3$).

Über die Konstitution des Chinins sind unsere Kenntnisse noch sehr unvollständig. Jedenfalls steht aber fest, dass es zwei basische Stickstoffatome enthält. Doch sind seine basischen Eigenschaften so schwach, dass die Salze, die es mit einem Äquivalent Säure bildet, hinsichtlich ihrer elektrolytischen Dissociation sich wie binäre Neutralsalze, z. B. *KCl*, verhalten.

Die wässerigen Lösungen der Chininsalze zeigen bekanntlich eine sehr schöne blaue Fluoreszenz, und schon dieser Umstand lässt vermuten, dass die Fluoreszenz, die in den verschiedenen Lösungen, so weit wenigstens als ich sie untersucht habe, sehr ähnlich ist, von dem den verschiedenen Lösungen gemeinsamen Teil, also von dem Chininion herrührt. Darauf folgt unmittelbar die Frage, ob die Fluoreszenz, wenn sie überhaupt von den Chininionen herrührt, durch einwertige oder durch zweiwertige Ionen verursacht wird. Die im folgenden beschriebenen Versuche über Chininsalze zielten dahin, diese Frage zu beantworten.

Die Salze, die ich der Untersuchung unterzogen habe, sind folgende:

Chlorhydrat	$Ch.HCl$	von	Kahlbaum
Acetat	$Ch.HCH_3CO_2$	„	„
Sulfat	$Ch_2.H_2SO_4$	„	„
„	„	„	König in Leipzig
Nitrat	$Ch.HNO_3$	„	„ „ „
Disulfat	$Ch.H_2SO_4$	„	„ „ „
„	„	„	Kahlbaum.

Weil es bei meiner ganzen Arbeit sich weniger um quantitative als um qualitative Resultate handelte, so habe ich die Präparate nicht weiter gereinigt. Wo von „normalen" Lösungen gesprochen wird, so heisst das bei den Chininsalzen solche Lösungen, die ein Grammmolekel von Chinin im Liter enthalten; bei anderen Lösungen heisst es solche, die ein Grammäquivalent des betreffenden Elektrolyts enthalten.

Die erste Frage ist nun, ob die Fluoreszenz von nichtdissociierten Molekeln oder von elektrisch geladenen Chininionen herrührt. Es ist ein einfacher Versuch, die Chininionen zu vernichten und die dabei eintretende Änderung der Fluoreszenz zu beobachten. Das Chinin ist nämlich eine so schwache Base, dass wir annnehmen dürfen, dass Lösungen des freien Chinins so gut wie gar keine Ionen, weder einwertig noch zweiwertig, enthalten.

Wenn wir also einer stark fluoreszierenden Chininsalzlösung allmählich eine starke Base zufügen, so muss allmählich das Chinin aus dem Salz verdrängt werden, bis schliesslich nur freies Chinin und kein (oder nur spurenweise) Chininsalz, also nach dem Obengesagten keine Chininionen mehr in der Lösung vorhanden sind. Ich habe diesen Versuch mit NH_4OH und KOH ausgeführt, indem ich Lösungen von gleichem Gehalt an Chinindisulfat $Ch.H_2SO_4$ und wachsendem Gehalt an Alkali herstellte. Die Resultate sind aus folgenden Tabellen sichtbar.

Tabelle 1. NH_4OH.

Konzentration $Ch.H_2SO_4$	Konzentration NH_4OH	Fluoreszenz
0·0014	0·0000	Stark
0·0014	0·00073	Viel schwächer
0·0014	0·0011	Kaum sichtbar
0·0014	0·0019	Verschwunden

Tabelle 2. KOH.

Konzentration $Ch.H_2SO_4$	Konzentration KOH	Fluoreszenz
0·00245	0·00000	Stark
„	0·00024	Ungeändert
„	0·00072	Schwächer
„	0·00143	Viel schwächer
„	0·00191	Noch viel schwächer
„	0·00215	„ „ „
„	0·00227	„ „ „
„	0·00239	Verschwunden

Damit das Chinin gelöst bliebe, enthielten die Lösungen etwa 64 % Alkohol. Ohne den Alkohol erhielt ich einen weissen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen muss man schliessen, dass die Reaktion

$$Ch.H_2SO_4 + KOH \rightleftarrows Ch + H_2O + KHSO_4$$

beinahe vollständig nach rechts gegangen ist, in welchem Falle das Chinin als einwertige Base fungiert; oder man muss annehmen, dass das von der Reaktion

$$2\,Ch.H_2SO_4 + 2\,KOH \rightleftarrows Ch_2H_2SO_4 + 2\,H_2O + K_2SO_4$$

herstammende $Ch_2H_2SO_4$ nicht fluoresziert. Der zweite Fall ist aber ausschliesslich eine Lösung von 0·0005 $Ch_2H_2SO_4$ in Alkohol von 60 %, fluoresziert deutlich, obwohl schwach, und seine Fluoreszenz wird durch die Anwesenheit von äquivalenten Mengen K_2SO_4 nicht ausgelöscht.

Diese Annahme, dass nämlich in ziemlich starken alkoholischen Lösungen das Chinin als einwertige Base fungiert, und dass die Fluoreszenz seiner Salze durch die einwertigen Ionen $\overset{+}{Ch}H-$ vermittelt wird, steht nun im Einklang mit einer Anzahl Thatsachen, die durch Benutzung dieser Hypothese aufgefunden worden sind. Betrachten wir eine Lösung von Chinindisulfat $Ch.H_2SO_4$ in verdünntem Alkohol, wo es nach dem Schema

$$\left.\begin{matrix} ChH \\ H \end{matrix}\right\rangle SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{Ch}H + \overset{+}{H} + \overline{SO_4}$$

dissociiert.

a. Basen vernichten, wie wir gesehen haben, gleichzeitig die $\overset{+}{Ch}H$-Ionen und die Fluoreszenz der Lösung.

b. Säuren werden, indem durch ihre Anwesenheit das Verhältnis der Chininionen zu der ganzen Anzahl vorhandener positiver Ionen abnimmt, und weil Wasserstoff schwächer basisch als Chinin ist (also weniger Tendenz zur Ionenbildung besitzt), mehr Chininionen in Freiheit setzen und dabei die Fluoreszenz vergrössern. Dieser Schluss ist für HNO_3 in Alkohol von 45 % bestätigt worden. Für CH_3COOH, welche sehr wenige Wasserstoffionen enthält, konnte kein Einfluss auf die Fluoreszenz bemerkt werden, obwohl es in sehr grossem Überschuss zur Verwendung kam.

c. Stark dissociierte Neutralsalze müssen dieselbe Wirkung ausüben, wie Säuren, indem sie einfach die ganze Menge positiver Ionen im Vergleich zu der Menge Chininionen gross machen. Indem aber ihre Basen viel stärker als Wasserstoff sind, so werden sie eine kleinere Vermehrung der Fluoreszenz bewirken, als die starken Säuren es thun. In der That bewirkt KNO_3 in 60 % alkoholischer Lösung von

$Ch.H_2SO_4$ eine starke Vermehrung der Fluoreszenz; es muss aber in zwei bis viermal grösseren Mengen als HNO_3 zugesetzt werden, um einen sichtbaren Effekt zu haben.

d. Ein Sulfat wird, wegen des Überschusses an SO_4-Ionen, die Dissociation des $Ch.H_2SO_4$ zurückdrängen. Dementsprechend wurde gefunden, dass K_2SO_4 eine Vermehrung der Fluoreszenz des $Ch.H_2SO_4$ in alkoholischer Lösung bewirkt.

Es ist also zu schliessen, dass in alkoholischen Lösungen (wenigstens von $Ch.H_2SO_4$), wo das Chinin als einwertige Base fungiert, die Fluoreszenz durch die einwertigen Chininionen vermittelt wird; denn wir sehen, dass eine Vermehrung oder Verminderung der vorhandenen Chininionenmenge immer eine parallele Vermehrung oder Verminderung der Fluoreszenz zur Folge hat.

Dass das Chinin auch in wässerigen Lösungen seines Disulfats vorwiegend als einwertige Base wirkt, geht auch aus seiner Leitfähigkeit hervor. Ich habe folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit bei 25·0° gefunden:

Tabelle 3.

$\frac{\text{Volum}}{\text{Mol.}}$	μ_1	Δ
24·6	119·8	
49·2	143·5	23·7
98·4	168·5	25·0
187	196·8	28·3
394	227·0	30·2
787	259·4	32·4
1574	293·5	34·1
3149	332·6	39·1
6298	368·3	35·7
12596	398·8	30·5
25190	406·7	7·9
50380	(388·9)	−17·8

Die Wanderungsgeschwindigkeit des einwertigen Chinins ist von Bredig zu etwa 20 bestimmt worden. Zweiwertiges Chinin hat, wie wir später sehen werden, etwa 58. Die Wanderungsgeschwindigkeit von SO_4 ist etwa 150, so dass, wenn die Dissociation nach dem Schema

$$Ch.H_2SO_4 = \overset{+}{Ch}\overset{+}{H_2} + \overline{SO_4}$$

geschieht, μ_∞ nicht grösser als 208 ausfallen sollte, welcher Wert schon bei 400 Liter überschritten ist. Der regelmässige Gang von μ macht es sehr unwahrscheinlich, dass diese grosse Leitfähigkeit bloss von durch Hydrolyse freigewordenen Wasserstoffionen herrührt, denn der

Anfang der Hydrolyse lässt sich bei anderen hydrolytisch gespaltenen Salzen dadurch erkennen, dass, als μ etwa den berechneten Wert von μ_∞ erreicht hat, es viel rascher zu wachsen beginnt.

Wir können sehr einfach berechnen, ungefähr welcher Bruchteil, α, von dem Salze nach dem Schema

$$Ch.H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{Ch}H + \overset{+}{H} + \overline{SO_4}$$

gespalten ist, unter der Annahme, dass μ_∞, abgesehen von dem störenden Einfluss der Verunreinigungen des Wassers, auf etwa 420 gestiegen wäre. Wir haben nämlich bei vollständiger Spaltung, also für die Verdünnung $v = \infty$,

$$Ch.H_2SO_4 = \alpha Ch.H + \alpha H + \alpha SO_4 + (1-\alpha)\,ChH_2 + (1-\alpha)\,SO_4$$
$$420 = 20\,\alpha + 325\,\alpha + 150\,\alpha + 58\,(1-\alpha) + 150\,(1-\alpha),$$

woraus
$$420 = 287\,\alpha + 208$$
$$\alpha = \frac{212}{287} = \frac{3}{4} \quad \text{ungefähr.}$$

Wir werden aber bald sehen, dass wir zu der Annahme gezwungen sind, dass Chinin in wässeriger Lösung auch zweiwertig wirken kann, und dass die zweiwertigen Ionen weit stärker als die einwertigen fluoreszieren. Vergleichen wir äquimolekulare Lösungen (0·0012-normal) von Nitrat, Acetat, Chlorhydrat, Sulfat und Disulfat, so bemerken wir sofort, dass das Disulfat, $Ch.H_2SO_4$, viel stärker fluoresziert, als alle anderen. Dann kommt das Sulfat und nachher, der Reihe nach, Nitrat, Chlorhydrat und Acetat, die aber sehr wenig verschieden sind. Um einen Einblick in die Dissociation dieser Salze zu gewinnen, habe ich ihre Leitfähigkeiten bei 25·0° gemessen und stelle die Resultate in folgenden Tabellen zusammen.

Tabelle 4. $Ch_2.H_2SO_4$.

$\frac{\text{Volum}}{\text{Mol.}}$	μ	Δ
890	195·6	
1780	202·2	6·6
3560	208·7	6·5
7120	213·1	4·4
14240	217·7	4·6
28480	227·7	10·0
56960	243·1	15·4
113920	297·6	54·5

Tabelle 5. *Ch.HCl.*

Volum / Mol.	μ	k
20	73·2	0·206
40	79·2	0·203
80	83·2	0·205
160	86·5	0·269
320	88·3	
640	89·6	
1280	91·3	
2560	94·5	
5120	96·4	
10240	99·8	

$\mu_\infty = 88{\cdot}0.$

Tabelle 6. *Ch.HNO₃.*

Volum / Mol.	μ	k
36·1	79·0	0·133
72·1	84·6	0·128
144·3	88·5	0·128
288·6	91·2	0·173
577·1	93·4	
1154	95·7	
2308	97·1	
4616	99·0	
9232	102·1	

$\mu_\infty = 93{\cdot}0.$

Tabelle 7. *Ch.HCH₃COO.*

Volum / Mol.	μ	k
50	47·0	0·137
100	49·6	0·135
200	51·2	0·140
400	52·5	0·255
800	53·7	
1600	54·6	
3200	55·4	
6400	57·0	

$\mu_\infty = 53{\cdot}0.$

Die angegebenen Werte von μ_∞ sind so gewählt, dass sie möglichst konstante Werte für k geben. Der hohe Wert für das Nitrat, $\mu_\infty = 93{\cdot}0$, während wir $\mu_\infty = 65 + 20 = 85$ erwarten würden, rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung her, die sich bei der Titrierung der Lösung mit *KOH* nicht wahrnehmen liess. Das rasche Wachsen von μ, nachdem es den angegebenen Wert von μ_∞ erreicht hat, ist in allen vier Fällen bemerkbar und deutet auf beginnende Hydrolyse, wobei infolge der grossen Wanderungsgeschwindigkeit von Wasserstoff (325 bei 25·0°) die molekulare Leitfähigkeit rasch zunimmt. In 0·0012-normaler Lösung, d. h. bei etwa 840 Liter, sind nun alle vier einwertigen Salze so gut wie vollständig dissociiert. Deshalb ist nicht anzunehmen, dass der grosse Unterschied der Fluoreszenz zwischen $Ch_2H_2SO_4$ und den drei anderen durch Verschiedenheit der Dissociation bedingt wird. Um so weniger ist es möglich, die sehr viel stärkere Fluoreszenz des Disulfats durch Verschiedenheit des Dissociationsgrades zu erklären, denn dies ist sicher nicht mehr gespalten, als die anderen Salze.

Es ist vielmehr die Annahme zu machen, dass zweiwertige Chininionen viel stärker als einwertige fluoreszieren, und diese Annahme vermag von den beobachteten Thatsachen Rechenschaft zu geben. Wir werden z. B. in einer Lösung von Chininnitrat die sechs Molekülgattungen

$$Ch HNO_3,\ \overset{+}{Ch}H,\ \overset{-}{NO_3},\ Ch,\ Ch(HNO_3)_2,\ \overset{+\,+}{Ch}H_2$$

haben. Die Verschiedenheit der Fluoreszenz der vier angeblich einwertigen Salze kann also durch Verschiedenheit der vorhandenen Mengen von zweiwertigen Chininionen, $\overset{+\,+}{Ch}H_2$, bedingt sein. Es ist dabei leicht begreiflich, dass in der Gegenwart einer sehr schwachen Säure, wie Essigsäure, das Chinin ein kleineres Bestreben zur Bethätigung seiner zweiten Valenz hat, als in der Gegenwart von Salpetersäure, und dass also Chininacetat weniger fluoresziert, als Chininnitrat ist. Die zweiwertige Schwefelsäure wird sich besonders leicht statt mit zwei einwertigen Ionen mit einem zweiwertigen Ion sättigen, und bei der Dissociation dieser Verbindung bleibt das zweiwertige Chininion bestehen und bedingt also die stärkere Fluoreszenz des Sulfats. Das ausserordentlich viel stärker fluoreszierende Disulfat wird natürlich eine noch weit grössere Anzahl dieser zweiwertigen Ionen liefern, als das einfache Sulfat es thut. Hiermit ist also von den Verschiedenheiten in der Fluoreszenz der verschiedenen Salze eine mögliche Erklärung gegeben.

Es fragt sich sofort, wie diese Hypothese zu den übrigen Thatsachen passt. Ist unsere Annahme, dass die Fluoreszenz der zweiwertigen Chininionen das Wesentliche der ganzen Sache ist, richtig, so muss Folgendes geschehen: Zusatz von freier Säure zu irgend einem einwertigen Chininsalz wird das Salz teilweise in zweiwertiges Salz z. B. nach dem Schema

$$Ch\,.\,HNO_3 + HNO_3 = Ch\,.\,H_2(NO_3)_2$$

oder $$Ch_2\,.\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = Ch H_2SO_4 + Ch H_2(NO_3)_2$$

überführen. Bei grosser Verdünnung (840 Liter oder mehr) und unter Verwendung eines Überschusses einer starken Säure, wie HNO_3, wird die ganze vorhandene Chininmenge in zweiwertige Ionen $\overset{+\,+}{Ch}H_2$ verwandelt sein, ganz gleichgültig, mit welchem Salz wir operieren. Wenn wir also zu äquimolekularen Lösungen verschiedener Chininsalze eine starke Säure zugeben, so müssen die Lösungen ihre Fluoreszenz bis auf ein bestimmtes, für alle gleiches Maximum vergrössern. (Es ist freilich hier zu bemerken, dass im allgemeinen Halogenionen eine spezifische Wirkung, und zwar eine vermindernde, auf die Fluoreszenz der Chinin-

salze ausüben, so dass das soeben besprochene Maximum für das Chlorhydrat in der That etwas niedriger liegt, als für die anderen Salze. Auf diesen Punkt wird später zurückzukommen sein.) Dieser Schluss stimmt nun mit den Beobachtungen ganz vorzüglich. Ich habe zu verdünnten Lösungen der erwähnten fünf Salze verschiedene Säuren zugesetzt und gleichzeitig die Fluoreszenz beobachtet. Die Ergebnisse dieser Versuche können folgenderweise zusammengestellt werden:

HNO_3: Gehalt an Chinin 0·001 ±
„ „ HNO_3 0·015

Sämtliche Lösungen fluoreszieren gleich stark, ausgenommen *Ch.HCl*, welches, der oben gemachten Bemerkung entsprechend, etwas schwächer ist. Weiteren Zusatz von zweimal so viel HNO_3 äussert die Fluoreszenz nicht.

H_2SO_4: Gehalt an Chinin 0·0011 ±
„ „ H_2SO_4 0·0037.

Alle fluoreszieren gleich stark (ausgenommen wie oben *Ch.HCl*). Verdünnung bis zu dreifachem Volum lässt die Verhältnisse ungeändert. Die Fluoreszenz ist gleich der der HNO_3-Lösungen, die auf denselben Gehalt an Chinin verdünnt sind.

$CH_2ClCOOH$: Gehalt an Chinin 0·001 ±
„ „ $CH_2ClCOOH$ 0·0031.

Alle fluoreszieren gleich stark (*Ch.HCl* ein wenig schwächer). Weiterer Zusatz von zweimal so viel Säure hat keinen Einfluss mehr. Die Stärke der Fluoreszenz ist gleich der für HNO_3-Lösungen.

$(CH_2COOH)_2$: 1. Gehalt an Chinin 0·0010 ±
„ „ $(CH_2CCOH_2$ 0·0017.

Die Fluoreszenz ist nicht gleich geworden, sondern bleibt verschieden wie ohne Säurezusatz, jedoch in geringerem Grade.

2. Gehalt an Chinin 0·00075 ±
„ „ $(CH_2COOH)_2$ 0·0039.

Unterschiede noch nicht ausgeglichen.

3. Gehalt an Chinin 0·00051 ±
„ „ $(CH_2COOH)_2$ 0·0063.

Verhältnisse wie oben.

4. Gehalt an Chinin 0·0004 ±
„ „ $(CH_2COOH)_2$ 0·0192.

Keine sicheren Unterschiede mehr vorhanden, und die Fluoreszenz eben so stark wie mit HNO_3.

CH_3COOH: 1. Gehalt an Chinin 0·0004
„ „ CH_3COOH 0·0082.

Disulfat stärker als die andern, welche nicht merklich verschieden sind.

2. Gehalt an Chinin 0·0004
„ „ CH_3COOH 0·0360.

Unterschiede verschwunden (ausser dass $Ch.HCl$ etwas zurückbleibt wie oben).

Wir sehen also unsern Schluss, dass für Zusatz eines Überschusses einer starken Säure die Fluoreszenz einen gewissen Maximalwert erreichen muss, bestätigt. Wir finden auch, wie zu erwarten war, einen quantitativen, aber keinen qualitativen Unterschied zwischen den starken Säuren HNO_3, H_2SO_4, $CH_2ClCOOH$ und den schwächeren Säuren $(CH_2COOH)_2$ und CH_3COOH. Diese letzten bewirken nämlich dieselbe Fluoreszenzvergrösserung, wie die erste, nur muss man sie in weit grösseren Mengen zusetzen, um den gleichen Effekt zu bekommen.

Man könnte vielleicht meinen, dass der ganze Effekt durch die äquivalente Menge einer schwachen, sowie einer starken Säure hervorgerufen sein sollte, weil bekanntlich Salze sogar sehr schwacher Säuren und Basen stark dissociiert sind. Der Vorgang ist aber keine Salzbildung im gewöhnlichen Sinne, sondern ein Additionsvorgang

$$Ch.HNO_3 + HNO_3 = Ch.(HNO_3)_2,$$

und zwar ist er nicht eine Addition von nichtdissociierten Säuremolekeln (entsprechend dem Begriff einer sogenannten Molekularverbindung), sondern eine Addition von Wasserstoffionen zu der einen Valenz des zweiten Stickstoffatomes, wobei die positive Ladung des Wasserstoffions auf die zweite Valenz des zweiten Stickstoffs, welche gleichzeitig in Thätigkeit tritt, übergeht. Die wesentliche Bedingung für den Vorgang ist folglich nach dem Massenwirkungsgesetz einfach die Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Lösung, und es muss, wie auch die Versuche zeigen, eine Säure, die wenige solche Ionen enthält (also eine schwache Säure), in viel grösseren Mengen angewendet werden, als eine, die viele Wasserstoffionen enthält, um diese Maximalwirkung hervorzurufen.

Dass durch Zusatz von Säuren das einwertige Chininion wirklich in das zweiwertige überführt wird, geht auch deutlich aus Experimenten über die Leitfähigkeit von Gemischen von Chininsulfat, $Ch_2H_2SO_4$, mit verschiedenen Säuren hervor. Die untersuchten Mischungen enthielten jedesmal Chinin in der Verdünnung von 890 Liter pro Molekel Chinin. Die Säuremenge war eine wechselnde. Es wurde gemessen die Leitfähigkeit des Gemisches und die der Säurelösung ohne Chinin. Die Leitfähigkeit der Chininlösung allein war in den verschiedenen Fällen gleich, wurde aber zur Kontrolle öfters gemessen.

Nehmen wir an, wir haben eine kleine zur Sättigung nicht genügende Menge Säure der Chininlösung zugesetzt. Es wird sich dann die Reaktion

$$Ch_2.H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightleftarrows Ch.H_2SO_4 + Ch(HNO_3)_2$$

nach rechts abspielen. Bei allen in Betracht kommenden Verdünnungen von 870 Liter und mehr können alle vorhandenen Elektrolyte als vollständig dissociiert betrachtet werden. Es werden offenbar schnellwandernde Wasserstoffionen aus der Lösung weggenommen und die Leitfähigkeit wird deshalb abnehmen müssen. Die Grösse dieser Abnahme können wir nicht sofort berechnen, denn wir kennen vorläufig die Wanderungsgeschwindigkeit des zweiwertigen Chininions noch nicht. Es ist aber evident, dass die Abnahme für verschiedene Säuren annähernd derselbe Bruchteil der Leitfähigkeit der Säure allein betragen muss, obwohl dieser Bruchteil wegen der Ungleichheit in den Wanderungsgeschwindigkeiten der negativen Ionen der zugesetzten Säuren nicht ganz konstant sein wird. Es ist ebenfalls evident, dass diese einfachen Verhältnisse nur dann bestehen können, wenn die Säuremenge weniger als die zur Sättigung nötige ist. Andernfalls wird die Verminderung der Leitfähigkeit beim Mischen, d. h. der Unterschied zwischen der thatsächlich gemessenen Leitfähigkeit des Gemisches und der nach den Leitfähigkeiten der Komponenten berechneten, ein kleinerer Bruchteil der Leitfähigkeit der Säure allein sein. Die gefundene Verminderung dividiert durch die Leitfähigkeit der Säure allein sind in folgenden Tabellen unter Δ zusammengefasst (S. 128).

Der Gehalt an Chinin war in allen Fällen 0·00112 Mol. pro Liter. Die bei $CH_2ClCOOH$ und HNO_3 beobachtete schliessliche Verminderung von Δ deutet auf eine Hydrolyse des zweiwertigen Salzes, was nur ein anderer Ausdruck dafür ist, dass bei sehr hoher Verdünnung der Säure die Reaktion weniger vollständig vor sich geht, als bei niedrigerer. Eine weniger sorgfältig ausgeführte Reihe für $Ch.HNO_3 + HNO_3$, wo die Säuremenge von $^1/_5$ bis $^1/_{50}$ der Chininmenge betrug, gab als Mittel von fünf Werten $\Delta = 0{\cdot}73$. Aus diesen Zahlen kann man sofort wieder berechnen, dass das zweiwertige Chininion $\overset{++}{Ch}H_2$ die Wanderungsgeschwindigkeit von etwa 58 bei 25·0° hat, eine Zahl, die wir früher gebraucht haben.

Es fragt sich nun weiter, ob in einer Lösung, wo viele zweiwertige Chininionen vorhanden sind, durch Änderung der Konzentration dieser Ionen die Fluoreszenz eine Änderung im gleichen Sinne erleidet. Betrachten wir Lösungen von Chininsulfat, wo zwar, der Leitfähigkeit

nach, das Chinin hauptsächlich einwertig ist, wo aber viele zweiwertige Chininionen vorhanden sind, die die starke Fluoreszenz bedingen. Ein Salz wie CH_3COONa muss folgenderweise mit dem Disulfat, oder vielmehr mit seinen zweiwertigen Ionen, reagieren,

$$Ch\,H_2SO_4 + CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COOH + Ch\,HNaSO_4.$$

Die Reaktion wird wegen der kleinen Dissociation des CH_3COOH sehr weit nach rechts gehen. Es werden also die zweiwertigen Chininionen in einwertige verwandelt. Dementsprechend bewirkt CH_3COONa thatsächlich eine starke Verminderung der Fluoreszenz von $Ch.H_2SO^4$.

Tabelle 8. H_2SO_4.

Gehalt $^1/_2 H_2SO_4$	Δ
0·00506	0·20
0·00253	0·35
0·00127	0·55
0·00063	0·66
0·00032	0·66
0·00016	0·71
0·00008	0·73

Tabelle 9. $CH_2ClCOOH$.

Gehalt CH_2ClCO_2H	Δ
0·00499	0·22
0·00250	0·34
0·00125	0·52
0·00062	0·65
0·00031	0·70
0·00016	0·75
0·000078	0·73
0·000039	0·69

Tabelle 10. HNO_3.

Gehalt HNO_3	Δ
0·00400	0·25
0·00200	0·42
0·00100	0·63
0·00050	0·69
0·00025	0·73
0·000125	0·74
0·000062	0·73
0·000031	0·69

Tabelle 11. HCl.

Gehalt HCl	Δ
0·0104	0·12
0·0052	0·18
0·0026	0·34
0·0013	0·55
0·00065	0·67
0·00032	0·70
0·00016	0·72

Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen scheint es ganz gerechtfertigt zu sein, den Schluss zu ziehen, dass in wässeriger Lösung die Fluoreszenz der Chininsalze durch Chininionen bewirkt wird und zwar hauptsächlich durch zweiwertige Ionen, wobei aber gar nicht ausgeschlossen ist, dass auch einwertige Chininionen, obwohl schwächer, an der Fluoreszenz teilnehmen.

Nachdem gezeigt worden ist, dass Säuren, die einwertige Chininionen durch Anlagerung von (indifferent gewordenen) Wasserstoffionen in zwei wertige überführen, entsteht ach die Frage, ob nicht dieselbe

Wirkung durch Anlagerung anderer Metallionen, also durch Neutralsalze geschehen kann. Dies scheint thatsächlich der Fall zu sein. Denn es ist mir gelungen, durch Hinzufügen von K_2SO_4 zu einer Lösung von $Ch_2H_2SO_4$ die Fluoreszenz zu vermehren. Man würde hier sonst erwarten, dass die überschüssigen SO_4-Ionen einfach die Dissociation des Chininsulfats zurückdrängen würden, also die Fluoreszenz verkleinern. Die gefundene Vergrösserung deutet dahin, dass durch eine Reaktion von der Form

$$\left.\begin{matrix}HCh\\HCh\end{matrix}\right\rangle SO_4 + K_2SO_4 = SO_4\left\langle\begin{matrix}KChH\\KChH\end{matrix}\right\rangle SO_4 = 2\overline{SO_4} + 2K\overset{++}{H}Ch$$

einige zweiwertige Chininionen gebildet worden sind.

Wirkung von Halogenionen.

Wie ich früher bemerkt habe, üben die Halogenionen eine spezifische, ihnen eigentümliche vermindernde Wirkung auf die Fluoreszenz der Chininsalze aus. Diese Thatsache wurde zuerst von Stokes[1]) erkannt, und er giebt an, dass auch einige andere Säuren, ausser den Halogenwasserstoffen, denselben Einfluss haben. Verschiedenheiten, die Stokes zwischen verschiedenen Säuren fand, lassen sich heute dadurch erklären, dass die Wirkung von Ionen herrührt.

Ich habe mich durch qualitative Versuche überzeugt, dass verschiedene Chloride, Bromide und Jodide alle den gleichen Effekt auf $Ch.H_2SO_4$ haben, und habe mich nachher bis auf HCl, $NaCl$ und $HgCl_2$ beschränkt. Obwohl der Effekt sehr stark und regelmässig ist, so ist es mir absolut nicht gelungen, seine Ursache aufzufinden.

Man könnte in erster Linie meinen, es handle sich einfach um eine Absorption entweder der fluoreszierenden oder der fluoreszenzerregenden Strahlen durch die Chlorionen. Dass dies nicht der Fall ist, wird sofort durch einen höchst einfachen Versuch bewiesen, indem man das die fluoreszierende Lösung enthaltende Probierglas in ein Becherglas voll HCl setzt, wobei keine Abschwächung der Fluoreszenz zu sehen ist.

Zweitens könnte man vermuten, es seien auf irgendwelche Weise Doppel- oder Polymolekeln gebildet, indem eine oder mehrere HCl-Molekeln sich direkt zu dem Chininsalz addieren. Ein solcher Vorgang musste sich aber durch eine verminderte Leitfähigkeit der Lösung, indem eine gewisse Menge HCl als Elektrolyt nicht mehr vorhanden wäre,

[1]) Journ. Chem. Soc. **22**, 174.

deutlich machen. Trotzdem sehen wir aus den Tabellen 8 bis 11, dass HCl, hinsichtlich der Leitfähigkeit, sich gerade wie die anderen Säuren verhält. Auch Gefrierpunktsbestimmungen lassen keine solche Bildung von Polymolekeln erkennen. Ich habe die Erniedrigung für 0·0615-normal HCl allein in 0·0256 $Ch.HNO_3$ gleich 0·196° gefunden. Ohne das Chinin hätten wir

$$\Delta = 1{\cdot}89 \times 1{\cdot}95 \times 0{\cdot}0615 = 0{\cdot}227$$

gefunden.

Wenn übrigens die Reaktion

$$Ch.HNO_3 + HCl \rightleftarrows ChH_2.NO_3.Cl$$

sich möglichst nach rechts vollzogen hätte, so hätten wir

$$\Delta = 1{\cdot}89 \times 1{\cdot}95 + (0{\cdot}0615 - \tfrac{1}{2}\,0{\cdot}0256) = 0{\cdot}180°$$

gefunden.

Für 0·0250 $Ch.HNO_3$ und 0·0406 HNO_3 sind die entsprechenden Zahlen:

Δ (beob.) $= 0{\cdot}095°$
Δ (ber. 1) $= 0{\cdot}150$
Δ (ber. 2) $= 0{\cdot}104.$

Ähnliche Messungen für $NaCl$ in 0·0256 $Ch.HNO_3$ ergaben für 0·030 $NaCl$

Δ (beob.) $= 0{\cdot}109$
Δ (ber.) $= 0{\cdot}107.$

wo Δ (berechnet) die Gefrierpunktserniedrigung für $NaCl$ allein nach Jones[1]) ist. Für 0·0776-normal $NaCl$

Δ (beob.) $= 0{\cdot}253$
Δ (ber.) $= 0{\cdot}265.$

Für $NaCl$ in 0·0490 $Ch.H_2SO_4$ bekam ich folgende Werte:

Tabelle 12.

Gehalt $NaCl$	Δ (ber.)	Δ (beob.)	δ
0·0254	0·092	0·077	0·015
0·1321	0·456	0·443	0·013
0·1646	0·580	0·549	0·031
0·1985	0·678	0·667	0·011
0·2911	0·993	0·986	0·007

Wir sehen also, dass auch die Gefrierpunktserniedrigungen keine Bildung von Polymolekeln zeigen, denn die kleine Verminderung, die Δ durch die Anwesenheit des Chininsalzes erfährt, ist in keinem Fall von

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 113.

solcher Bedeutung, dass sie den starken Einfluss des HCl auf der Fluoreszenz durch Bildung von Polymolekeln erklären lassen könnte.

Dass die Wirkung thatsächlich von Ionen herrührt, ist aus dem Verhalten des $HgCl_2$ ersichtlich.

Dieses Salz enthält in Lösung nur äusserst wenige Ionen, d. h. es wird beinahe gar nicht gespalten. Es muss auch, um einen deutlichen Effekt auf Chinindisulfat zu haben, in etwa hundert mal grösserer Menge verwendet werden als HCl oder $NaCl$, welche fast vollständig in ihre Ionen zerfallen.

Denkbar wäre es nur, dass die nichtdissociierten $Ch.HCl$-Molekeln, die jedesmal, wenn ein Chininsalz in der Gegenwart von Chlorionen sich befindet, gebildet werden, die Fluoreszenz durch Absorption beeinflussen. Dass dies nicht der Fall ist, lässt sich durch einen dem obenbesprochenen, mit HCl ausgeführten, ähnlichen Versuch zeigen.

Es ist ganz gleichgültig, woher die betreffenden Chlorionen rühren. $Ch.HCl$ mit $Ch.H_2SO_4$ (welches für sich allein ungeheuer viel stärker als $Ch.HCl$ fluoresziert) gemischt, drückt die Fluoreszenz des letzteren stark herunter. Die bei der Dissociation von $Ch.HCl$ in $\overset{+}{Ch}H$ und $\overset{-}{Cl}$ entstehenden $\overset{-}{Cl}$-Ionen wirken sogar ganz ähnlich auf die Fluoreszenz der zu derselben Zeit entstehenden $\overset{+}{Ch}H$-Ionen. Dies ist dadurch bewiesen, dass beim Verdünnen einer $Ch.HCl$-Lösung von 20 Liter bis 80 Liter die Fluoreszenz nicht ab- sondern zunimmt. Von 80 bis 320 Liter bleibt sie merklich konstant, um dann bei weiterer Verdünnung wieder abzunehmen. Weil nun Chlorionen in der Lösung immer in äquivalenten Mengen mit den Chininionen vorhanden sein müssen, so scheint es, als ob die Wirkung nicht der ersten, sondern einer höheren Potenz der Konzentration der Chlorionen proportional wäre.

Chlorwasserstoff zu $Ch_2.H_2SO_4$, $Ch.HNO_3$ und $Ch\,CH_3COOH$ zugesetzt, bewirkt zuerst, wie andere Säuren, eine starke Zunahme der Fluoreszenz, welche aber, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, bei weiterem Säurezusatz bis null wieder abnimmt.

Ich kann also keine Erklärung für diese eigentümliche Wirkung der Halogenionen geben, und habe nur die Unmöglichkeit gewisser Erklärungen dargethan. Eine richtige Erklärung ist vorläufig unbekannt.

Schluss.

Meine Aufgabe war zu untersuchen, ob ausser den schon bekannten Phänomenen — Lichtbrechung, Farbe und Drehung der Polarisations-

ebene — auch ein viertes optisches Phänomen, nämlich die Fluoreszenz, sowohl durch Ionen wie durch gewöhnliche Materie bedingt werden konnte. Die mitgeteilten Versuche zeigen, dass gewisse Ionen fluoreszieren, und dass also auch in dieser Hinsicht Ionen, abgesehen von ihren elektrischen Eigenschaften, ganz dieselbe Art von Eigenschaften haben, oder haben können, wie sonstige Substanzen.

Es sei mir hier am Ende gestattet, Herrn Prof. Ostwald, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, für sein Interesse und seinen Rat meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, 20. Juli 1893.

Reaktionsgeschwindigkeit und Siedepunkt.

Von

J. E. Trevor und **F. L. Kortright.**

Durch die katalytische Wirkung wässriger Säuren auf Rohrzucker, wobei eine Mischung von Dextrose und Lävulose, der sogenannte Invertzucker, gebildet wird, ändert sich allmählich die molekulare Konzentration der Zuckerlösung, indem sie bis auf ihren zweifachen Anfangswert steigt. Infolgedessen ändern sich mit der Zeit alle diejenigen Eigenschaften der Lösung, wie Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktsdepression, Siedepunktserhöhung und Lösungsdruck des Lösungsmittels, welche durch die molekulare Konzentration geregelt sind; und die quantitative Verfolgung dieser Änderung liefert eine direkte Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Verlauf einer solchen monomolekularen Reaktion wird bekanntlich ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k.a(z-x)$$

oder, integriert,

$$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{z}{z-x} = k.a,$$

worin z die Anfangskonzentration der Zuckerlösung bedeutet, x die zur Zeit t invertierte Zuckermenge, a die Acidität der Säure (Konzentration ihrer freien Wasserstoffionen) und k den Proportionalitätsfaktor. Wenn wir die sehr bequeme Siedemethode anwenden, müssen wir für z die Siedepunktserhöhung der ursprünglichen Lösung und für x den Überschuss der zur Zeit t beobachteten Erhöhung über die, welche von dem angewandten Rohrzucker hervorgerufen wird, einsetzen.

Bei der experimentellen Prüfung setzte man eine kleine Quantität (0·220 g) Bernsteinsäure zu einer in einem Beckmann'schen Siedeapparat enthaltenen siedenden Rohrzuckerlösung und beobachtete eine Reihe successiver Siedetemperaturen. Die Lösung enthielt 33 g Zucker auf 70 g destilliertes Wasser, war also ungefähr normal; das gebrauchte Thermometer war in hundertel Grade geteilt. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle.

$z = 0{\cdot}759°$ $\quad a = 0{\cdot}008°$

t	x	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{z}{z-x}$
6	0·114°	0·0118
9	0·171	0·0122
16	0·275	0·0122
19	0·311	0·0121
22	0·342	0·0118
25	0·383	0·0122
28	0·412	0·0121
31	0·442	0·0122
34	0·463	0·0120
37	0·485	0·0120
40	0·506	0·0119
43	0·523	0·0118
85	0·683	0·0118
	Mittel	0·0120

Der charakteristische logarithmische Ausdruck erweist sich genügend konstant, obwohl keine Korrektion für den Einfluss der unvermeidlichen Barometerschwankungen angebracht wurde und die Temperatur eigentlich nicht ganz konstant gehalten sein konnte, wie es die Ableitung der obigen Formel verlangt. Glücklicherweise schwankt der Barometerstand des Versuchs nur wenig um 754·5 mm. Aus der Tabelle ersieht man, dass zur Zeit der letzten Temperaturablesung, nachdem anderthalb Stunde vergangen war, $^{683}/_{759}$ oder neunzig Prozent der gesamten Zuckermenge invertiert war, und es war dennoch unter diesen Umständen eine gute Konstante erhalten.

Chemisches Laboratorium der Cornell-Universität, Januar 1894.

Thermodynamische Deutung des Maxwellschen Gesetzes.

Von

Ladislaus Natanson.

1. Wir nehmen an, dass sich unter den N Molekülen eines Gases n_1 Moleküle befinden, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen gewissen engen Grenzen eingeschlossen sind. In derselben Weise unterscheiden wir eine zweite, aus n_2 Molekülen bestehende Klasse, eine dritte mit n_3 Molekülen u. s. w.; kurz, wir denken uns sämtliche Moleküle eingeteilt in z Klassen, und zwar so, dass

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_i + \ldots + n_z = \Sigma_i n_i = N.$$

Diese Auffassung des Problems der Geschwindigkeitsverteilung kommt den wirklichen Verhältnissen (wie sie in jeder endlichen, wenn auch sehr zahlreichen Schar von Molekülen sein müssen) ohne Zweifel viel näher, als die Maxwellsche, die sich in Strenge natürlich nur auf den Fall von unendlich grossem N bezieht. Zu dieser gelangen wir, wenn wir die Grenzen der Geschwindigkeitskomponenten jeder Klasse unendlich nahe einander rücken, die Zahl z dagegen unendlich gross werden lassen. Indessen nur in der Maxwellschen Auffassung ist das Problem jener bewunderungswürdigen Lösung fähig, die man als Maxwellsches Gesetz gewöhnlich bezeichnet.

Wir wollen uns zunächst der obigen Auffassung anschliessen, und zwar werden wir das gegebene Gas als ein Gemenge betrachten, das aus z verschiedenen Gasarten sich zusammensetzt. Dann haben wir die Zusammenstösse der Moleküle, oder auch andere Wirkungen zwischen denselben, wodurch sie ihre Geschwindigkeitskomponenten verändern, etwa mit chemischen Vorgängen zu vergleichen, die sich zwischen den z Gasarten abspielen würden. Diese Vorgänge sollen einen Gleichgewichtszustand herbeigeführt haben; dann muss sich die Bedingung desselben nach Gibbs aus den thermodynamischen Sätzen ergeben. Wir werden nun sehen, dass diese Bedingung mit dem Maxwellschen Gesetze identisch ist.

2. Bezeichnen wir mit Φ das isothermisch-isodynamische Potential des Gemisches (das totale thermodynamische Potential nach Duhem) und wählen als Parameter die Grössen

$$T,\ P,\ n_1,\ n_2, \ldots\ldots n_i \ldots\ldots n_z,$$

wo T die Temperatur und P den Druck des Gemisches bezeichnen. Doch sind die n_i nicht völlig unabhängig untereinander; ihre Änderungen sind den Bedingungen unterworfen, die sich auf mögliche Zusammenstösse beziehen. Da indessen T und P von diesen Bedingungen nicht getroffen werden, so werden wir, wie gewöhnlich, für den Gleichgewichtszustand finden:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S;\quad \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V, \tag{1}$$

wo S und V die Gesamtentropie und das Gesamtvolumen bezeichnen, und ferner

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\delta n_i = 0, \tag{2}$$

worin die δn_i gewisse Bedingungen erfüllen sollen. Um diese Bedingungen zu finden, wollen wir uns einen Zusammenstoss denken. Es soll ein Molekül der Klasse (h) mit einem anderen, der Klasse (k) angehörigen, zusammentreffen; und es soll daraus ein Molekül der Klasse (r) und ein Molekül der Klasse (s) resultieren. Oder allgemeiner, es soll eine beliebige Anzahl der (h)-Moleküle mit einer ebenso grossen Anzahl von (k)-Molekülen zusammentreffen, und sie sollen sich dadurch in gleiche Zahlen von (r)- und von (s)-Molekülen verwandeln. Dann sind

$$\delta n_h - \delta n_k = 0;\ \delta n_h + \delta n_r = 0;\ \delta n_k + \delta n_s = 0 \tag{3}$$

die Bedingungen, die erfüllt werden müssen; dabei sollen alle übrigen δn_i gleich Null gesetzt werden, und dieses Verfahren soll wiederholt werden, bis sämtliche über h, k, r und s mögliche Annahmen erschöpft sind. Mithin ist

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_h}\delta n_h + \frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\delta n_k + \frac{\partial \Phi}{\partial n_r}\delta n_r + \frac{\partial \Phi}{\partial n_s}\delta n_s = 0 \tag{4}$$

und zwischen dieser Gleichung und den Gleichungen (3) sollen die δn_i eliminiert werden. Sind λ, μ, ν drei unbestimmte Faktoren, so kommt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_h} + \lambda + \mu = 0;\quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_r} + \mu = 0;$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} - \lambda + \nu = 0;\quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_s} + \nu = 0,$$

und daraus

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_h} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_r} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_s}. \tag{5}$$

Jetzt wollen wir $\partial \Phi / \partial n_i$ berechnen. Bedeutet m_j die Masse des Gases (j), μ_j die Masse seines Moleküls, so dass $m_j = \mu_j n_j$, und φ_j sein auf die Masseneinheit bezogenes Potential, so ist

$$\Phi = \Sigma_j \mu_j n_j \varphi_j, \tag{6}$$

daher

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \mu_i \varphi_i + \Sigma_j \mu_j n_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_i}. \tag{7}$$

Nun können wir setzen:

$$\varphi_j = \zeta_j - \frac{RT}{\mu_j} \log \left(\frac{N}{n_j}\right), \tag{8}$$

wo ζ_j nur von T und P, und nicht von den n_i abhängig ist, und R eine Konstante bezeichnet. Daraus ergiebt sich:

wenn j mit i identisch ist: $\quad \dfrac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} = -\dfrac{RT}{\mu_i N}\left(1 - \dfrac{N}{n_i}\right);$

wenn j von i verschieden ist: $\quad \dfrac{\partial \varphi_j}{\partial n_i} = -\dfrac{RT}{\mu_j N}.$

Diese Werte ergeben:

$$\Sigma_j \mu_j n_j \frac{\partial \varphi_j}{\partial n_i} = -\frac{RT}{N}\left\{n_i\left(1 - \frac{N}{n_i}\right) + (N - n_i)\right\} = 0;$$

aus (7) folgt demgemäss

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \mu_i \varphi_i \tag{9}$$

und die Gleichung (5) nimmt die Gestalt an:

$$\mu_h \varphi_h + \mu_k \varphi_k = \mu_r \varphi_r + \mu_s \varphi_s. \tag{10}$$

Berücksichtigen wir (8), so haben wir ferner

$$\begin{aligned} &\mu_h \zeta_h + \mu_k \zeta_k + RT \log n_h + RT \log n_k = \\ &= \mu_r \zeta_r + \mu_s \zeta_s + RT \log n_r + RT \log n_s \end{aligned} \tag{11}$$

oder endlich

$$n_h n_k = n_r n_s e^{(\mu_r \zeta_r + \mu_s \zeta_s - \mu_h \zeta_h - \mu_k \zeta_k)/RT}. \tag{12}$$

Da sich das (r)-Molekül von dem (h)-Molekül, sowie das (s)-Molekül von dem (k)-Molekül nur durch neue Geschwindigkeitskomponenten unterscheidet, so ist

$$\begin{aligned} &\mu_h = \mu_r; \quad \mu_k = \mu_s; \\ &\zeta_h = \zeta_r; \quad \zeta_k = \zeta_s, \end{aligned}$$

und es ergiebt sich aus (12) die Gleichung

$$n_h n_k = n_r n_s \tag{13}$$

für alle möglichen Werte von h, k, r und s. Diese Gleichung (13) stellt sozusagen die primäre Gestalt des Maxwellschen Gesetzes vor. Wie sich aus derselben die gewöhnliche Form des Gesetzes ableiten lässt, ist bekannt; man vergleiche darüber die Abhandlungen von Maxwell, Watson, Lorentz und besonders von Boltzmann. — Das hier Vorgetragene als einen Beweis des Maxwellschen Gesetzes zu betrachten, liegt uns fern; es sollte nur die Verwandtschaft zwischen diesem Gesetze und dem Gibbsschen Gesetze (des chemischen Gleichgewichtes in Gemischen von Gasen) hervorgehoben werden.

Zur Dissociation des Wassers.

Von

W. Nernst.

Bekanntlich hat neuerdings Ostwald[1]) die elektrolytische Dissociation des Wassers zum ersten Male berechnet, und zwar durch Anwendung der Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen[2]) auf die Kette

Pt beladen mit H_2 | Säure | Basis | Pt beladen mit H_2.

Bezeichnen wir nämlich die Konzentration der Wasserstoffionen in der Säure mit c_1 und in der Basis mit c_2, so ergiebt sich für die an den Elektroden wirksamen elektromotorischen Kräfte der Ausdruck, gültig bei 18°,

$$0{\cdot}0576 \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Indem Ostwald diese Grösse der Gesamtkraft der Kette gleichsetzt, findet er $\frac{c_1}{c_2}$, und da c_1 bekannt ist, auch c_2, woraus sich die Menge der koexistierenden H- und OH-Ionen unmittelbar ergiebt. Im Prinzip völlig gleich verfuhr später Arrhenius[3]), der Versuche von Le Blanc benutzte.

Der oben stehende Ausdruck liefert nun aber nicht streng die Gesamtkraft der Kette: vielmehr ist noch nach den früher von mir entwickelten Prinzipien auf die an der Grenzfläche von Säure und Basis wirksamen Kräfte Rücksicht zu nehmen. Da die Korrektion nicht ganz unbedeutend ist, so sei ihr Betrag hier berechnet.

An der Grenzfläche zwischen Säure und Basis bildet sich das betreffende Salz und zwar, wenn Säure und Basis in äquivalenten Konzentrationen μ vorhanden sind, in halb so grosser Konzentration ($= 0{\cdot}5\mu$); es sind also die elektromotorischen Kräfte zwischen Säure und Salz und zwischen Salz und Basis auszuwerten.

Dies könnte experimentell geschehen, da ich (l. c.) einen Weg zur Bestimmung von Potentialdifferenzen zwischen Lösungen gezeigt habe;

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 521. 1893.

[2]) Nernst, Diese Zeitschr. **4**, 129. 1889.

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 826.

allein man kann die gesuchten Werte auch theoretisch hinlänglich sicher[1]) berechnen aus den Gleichungen, die Planck[2]) durch Integration der von mir für die galvanische Stromerzeugung gegebenen Differentialgleichungen erhalten hat. Ich finde so für die Potentialdifferenzen:

$$\begin{matrix}\mu \\ HCl\end{matrix}\Big|\begin{matrix}0{\cdot}5\,\mu \\ NaCl\end{matrix} = 0{\cdot}0392 \text{ und } \begin{matrix}0{\cdot}5\,\mu \\ NaCl\end{matrix}\Big|\begin{matrix}\mu \\ NaOH\end{matrix} = 0{\cdot}0262 \text{ Volt.}$$

Beide Werte gelten für 18°; für die Wanderungsgeschwindigkeiten sind gesetzt:

Na	*H*	*Cl*	*OH*
32	272	54	143

In beiden obigen Fällen suchen die Potentialdifferenzen die positive Elektrizität von links nach rechts zu treiben; sie wirken demgemäss der Gesamtkraft der Kette E entgegen und somit wird

$$0{\cdot}0576 \log \frac{c_1}{c_2} = E + 0{\cdot}0392 + 0{\cdot}0262 \text{ Volt.}$$

Für E fanden Ostwald ca. 0·70, Le Blanc 0·773 Volt; da im ersten Fall das zu messende Gleichgewicht durch Lösung, im zweiten durch Entwickelung von Wasserstoff erstrebt wurde, scheint es angemessen, den richtigen Wert in der Mitte, nämlich bei 0·74 Volt, zu suchen, woraus für

$$\frac{c_1}{c_2} = 10^{14{\cdot}0}$$

sich ergiebt. Nehmen wir für die Konzentrationen der *H*- und *OH*-Ionen in den beiden Normallösungen 0·8 an, was der Wahrheit hinreichend nahe kommen dürfte, so folgt für die Dissociation des Wassers:

$$0{\cdot}8 \times 10^{-7},$$

also nicht allzuweit von den Werten von Wijs[3]) ($1{\cdot}2 \times 10^{-7}$) und Arrhenius-Shields ($1{\cdot}1 \times 10^{-7}$) entfernt. Diese letzteren Zahlen beziehen sich übrigens auf 25°; um sie auf 18° zu reduzieren, müssten sie um ca. $^1/_5$ verkleinert werden[4]), wodurch sie sich der obigen noch bedeutend nähern.

[1]) Nernst und Pauli, Wied. Ann. **45**, 353. 1892.
[2]) Ibidem **40**, 561. 1890.
[3]) Diese Zeitschr. **12**, 522. 1893; Chem. Centralbl. **1**, 313. 1894.
[4]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **12**, 823.

Über Sedimentation und Farbstoffabsorption.

Von

O. Lehmann.

Bekanntlich können manche feinzerteilte, in einer Flüssigkeit suspendierte Niederschläge durch Zusatz von Salzen und andern Stoffen zur Ausscheidung (Sedimentation) veranlasst werden, auch ist es möglich, aus Farbstofflösungen mittels Tierkohle und anderer poröser Stoffe den Farbstoff anscheinend ohne chemische Wirkung auszufällen.

Beide Wirkungen lassen sich leicht an der im Handel zu beziehenden flüssigen Tusche[1]) studieren, welche im wesentlichen aus äusserst feinen, selbst unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennbaren, in Wasser suspendierten Russpartikelchen besteht.

Verdünnt man die käufliche Flüssigkeit angemessen mit Wasser und betrachtet eine dünne Schicht derselben unter dem Mikroskop, so erscheint das Gesichtsfeld fast gleichmässig grau mit nur schwachen Andeutungen einer äusserst feinen Granulation.

Versucht man verschiedenartige krystallisierbare Substanzen in dieser Flüssigkeit aufzulösen, so geschieht dies zuweilen ohne jede merkliche Änderung der letzteren. Man kann z. B. unter Kochen so viel Pyrokatechin, Narcin, Asparagin, Succinamid, Resorcin, Katechusäure, Tetramethylammoniumjodid u. s. w. darin auflösen, dass sich beim Erkalten ein dichter Filz von Krystallen bildet, die scheinbare Lösung bleibt ebenso homogen wie zuvor, es findet nicht die mindeste Ausscheidung der Kohlepartikelchen statt. Ebenso lässt sich die Lösung ohne Schwierigkeit mit Anilinfarbstoffen z. B. Eosin, Wasserblau, Tropäolin, Kongorot vermischen, ohne dass die geringste Absorption der Farbstoffe durch die Kohle und dadurch Entfärbung der Lösung stattfänden.

Völlig anders verhält sich aber die Pseudolösung, wenn beispielsweise ein Körnchen Salmiak, Ammoniumsulfat, Chininbisulfat, Citronensäure u. s. w. eingebracht wird. Wenn auch die Menge des fremden Körpers nur ganz unbedeutend ist, so wird nichtsdestoweniger sofort alle Kohle in Form von Flocken und Klumpen gefällt und alle Ver-

[1]) Liquid chinese ink von E. Wolff & Son.

suche, durch Zerreiben der Flocken die frühere gleichmässige Verteilung wiederherzustellen, bleiben vergebens. In gleicher Weise wirken manche Farbstoffe wie: Malachitgrün, Hofmannsviolett, Magdalarot, Saffranin, Bismarckbraun, Modebraun, Chrysoidin u. s. w., und zwar zeigt sich dabei nicht nur eine Sedimentation der Tusche, sondern es wird zugleich der Farbstoff selbst niedergeschlagen (von der ausfallenden Tusche „mitgerissen"), so dass bei passenden Verhältnissen die Lösung sich völlig entfärbt.

Auch einfache Flüssigkeiten können sedimentierend wirken. So kann z. B. die wässrige Tusche noch recht gut mit gewöhnlichem Alkohol versetzt werden, bereits Zusatz von Propyl- und noch mehr Zusatz von Butyl-, Amyl- und Kaprylalkohol bewirken indes, dass die Kohlepartikelchen sich ausscheiden.

Erheblich weniger gut als flüssige Tusche zeigen die Sedimentationserscheinungen Suspensionen gröberer Pulver.

So wird z. B. angeriebene chinesische Tusche niedergeschlagen bei Zusatz von Hofmannsviolett, nicht aber bei Zusatz von Malachitgrün oder saurem Chininsulfat. Modebraun und Ammoniumsulfat sind nur von schwacher Wirkung. Die in Tuben käufliche Aquarellfarbe „Lampenschwarz" wird wohl von Hofmannsviolett niedergeschlagen, nicht aber durch Chrysoidin, Malachitgrün oder Salmiak. „Crimsonlack" (von Th. Günzberg in Würzburg) verteilt sich recht gut in Benzol, schlägt sich aber in Chinolin in Flocken nieder.

Umgekehrt sind eigentliche Lösungen von Farbstoffen bekanntlich äusserst empfindlich gegen Zusatz von Salzen; beispielsweise wird Methylviolett durch Zusatz von Salmiak sofort ausgefällt.

Hält man alle diese Thatsachen zusammen, so scheint, dass bei gleicher Beschaffenheit des Lösungsmittels suspendierte Teilchen nur dann in gleichmässiger Verteilung verharren, wenn ihre Grösse unter einer bestimmten Grenze liegt. Löst man aber in der Flüssigkeit einen fremden Körper auf, und wird der Sättigungspunkt der so entstandenen Lösung in Bezug auf die suspendierten festen Teilchen überschritten, so dass sich auf letzteren ein Überzug der gelösten Substanz bildet, so kann die Grösse derselben durch die Anlagerung so zunehmen, dass weiteres Verbleiben in der Lösung nicht möglich ist.

Ändert man die Beschaffenheit der Flüssigkeit, ohne eine Substanz einzubringen, welche sich auf den eingestreuten Partikelchen niederzuschlagen vermag, so werden dieselben um so leichter in Suspension bleiben, je grösser die Zähigkeit der Flüssigkeit. Hierauf weisen eine Anzahl Versuche mit beigemischten Verdickungsmitteln. Bringt man

beispielsweise in verdünnte flüssige Tusche ein Stückchen fester Gelatine, so wird anscheinend infolge einer aus der Gelatine ausdiffundierenden löslichen Substanz die Tusche sofort in Flocken niedergeschlagen. Bringt man aber durch Erwärmen die Gelatine zur Lösung und verteilt sie durch Hin- und Herschieben des Deckglases gleichmässig, so wird die Tusche wieder völlig homogen. Setzt man zu solcher mit Gelatine verdickter Tusche Malachitgrün, Hofmannsviolett oder saures Chininsulfat, so tritt nicht die geringste Sedimentation ein. Ebenso verhält sich flüssige Tusche, welche mit arabischem Gummi verdickt ist, völlig indifferent gegen salpetersaures Ammoniak. Setzt man zu solcher mit Gummi verdickten Tusche Alkohol, welcher den Gummi ausfällt, so fällt auch gleichzeitig die Kohle nieder.

Methylviolett, welches aus wässriger Lösung durch Zusatz von Salmiak sofort ausgefällt wird, verbleibt völlig in Lösung, wenn dieselbe mit Gelatine verdickt ist, ja selbst bereits ausgeschiedener Farbstoff kann durch Zusatz von Gelatine wieder in Lösung gebracht werden. Dabei kann der Salmiak in der Wärme in solcher Menge zugesetzt werden, dass er beim Erkalten in dicht aneinander gereihten Krystallen sich ausscheidet, und es scheint nicht unmöglich, auf diesem Wege auch mit Anilinfarben gefärbte Krystalle anorganischer Verbindungen herzustellen, was sonst wegen der Sedimentation der Farbstoffe auf die grössten Schwierigkeiten stösst. Wird Lösung von Hofmannsviolett mit Gummi verdickt und flüssige Tusche zugesetzt, so entsteht sofort ein Niederschlag, falls die Tusche rein ist. Wird aber auch diese mit Gummi verdickt, so bleibt der Niederschlag aus.

Violette Fettfarbe löst sich in Benzol nur unter Flockenbildung. Wird aber der Lösung Kautschuklösung beigefügt, so wird sie homogen. Ebenso lassen sich rote und violette Fettfarbe leicht homogen in geschmolzenem Kolophonium lösen, löst man aber das gefärbte Harz in Terpentinöl, so treten die Farbstoffmoleküle wieder zu Flocken zusammen.

Ausser der eigentlichen Sedimentation beobachtet man eine Einwirkung fremder Zusätze zu einer Flüssigkeit, in welcher feine Partikelchen suspendiert sind in der Art, dass dieselben das Bestreben zeigen, sich von dem sich auflösenden fremden Zusatz zu entfernen. Bringt man beispielsweise in verdünnte flüssige Tusche auf dem Objektträger des Mikroskops einzelne Zuckerkörnchen und legt das Deckglas auf, so zeigt sich bald um jedes Zuckerkörnchen ein hellerer Hof, der sich immer mehr vergrössert, und sind die Zuckerkörnchen einander hinreichend nahe, so dass sich die Höfe berühren und sich gegenseitig zurückzudrängen suchen, so zieht sich nach und nach die Tusche vor-

wiegend auf diese polygonal abgeplatteten Höfe zurück, so dass die Zuckerkörnchen die Mittelpunkte der entstandenen schwarzen Polygone bilden. Auch bei minder feinzerteilten Pulvern, z. B. Crimsonlack, in welchen Salmiakkryställchen eingestreut werden, ist ein Zurückweichen der Farbstoffteilchen rings um die sich auflösenden Kryställchen deutlich zu bemerken.

Natürlich ist der Grund des Zurückweichens der suspendierten Teilchen in erster Linie die Strömung infolge der Dichtedifferenzen zwischen reiner Flüssigkeit und Lösung, insofern die schwerer gewordene Flüssigkeit an dem sich lösenden Körper herabsinkt, in einiger Entfernung wieder aufsteigt und von obenher zurückkehrt. Durch die hierbei auftretende Zentrifugalkraft werden die suspendierten Partikelchen von dem sich lösenden Körper fortgeschleudert, so dass sie mit dem zurückkehrenden Strom nur in geringerer Zahl zurückgebracht werden. Immerhin erscheint kaum denkbar, dass dies die einzige Ursache der Erscheinung sei, und vermutlich kombiniert sich damit ein Einfluss des gelösten Körpers auf die sog. Brownschen Molekularbewegungen, so dass bei denselben eine Richtung besonders bevorzugt wird.

Karlsruhe, den 18. April 1894.

Über die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.

Von

Nils Strindberg.

In einer Abhandlung über diesen Gegenstand bestätigt Herr R. J. Holland[1]) die von Herrn Arrhenius für diesen Fall gegebene Formel[2]). Aber die Koëffizienten, welche er findet, weichen beträchtlich von den von Arrhenius gefundenen ab (sie sind ungefähr 30 Prozent grösser). Arrhenius' Formel hat folgendes Aussehen:

$$l = l_0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha \cdot x}{2}\right)^2,$$

wo l die Leitfähigkeit nach dem Zusatz von x Volumsprozent des Nichtleiters, l_0 dieselbe vor dem Zusatz bedeuten; α ist ein Koëffizient, welcher durch Versuche bestimmt wird, und um welchen es sich hier handelt.

Da nun so grosse Ungleichheiten in den Werten von α die Grenze der Versuchsfehler erheblich überschreiten, habe ich einige Kontrollversuche angestellt und lege hier die Resultate derselben vor.

Die Versuche sind im physikalischen Institut von Stockholms Högskola unter der Leitung des Herrn Dr. Arrhenius ausgeführt. Ich habe dabei die wässerigen Lösungen untersucht, bezüglich welcher Herr Holland Arrhenius' Formel geprüft hat.

Die benutzten Lösungen waren also 0·008-n. $NaCl$ und 0·008 bezw. 0·01-n. $CuCl_2$. Die Nichtleiter waren durch $CuSO_4$ entwässerter Äthylalkohol und Aceton. Um das Aceton von Spuren von beigemengten Säuren zu reinigen, wurde es mit $NaOH$ destilliert, was sich als zweckentsprechend erwies.

Die Leitungswiderstände bei 18° wurden nach Kohlrauschs Methode gemessen. Nachdem die Lösungen vorgewärmt waren, wurde die Bestimmung der Leitfähigkeit unmittelbar nach der Versenkung der

[1]) Wied. Ann. **50**, 261.

[2]) Bihang der Stockh. Akad. **18**, Afd. I, Nr. 5. — Diese Zeitschr. **9**, 487.

Platinelektroden in die Lösung ausgeführt. Diese Massregel war für die alkoholischen Lösungen besonders nötig, denn bei der Berührung mit Platinschwarz wird der Alkohol oxydiert.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Lösung	Widerstand 18°	1000α	Lösung	Widerstand 18°	1000α
0·008-n. $NaCl$	144·4	—	0·008-n. $CuCl_2$	100·5	—
+ 7·60% Äthylalkohol	178·4	26·4	+ 7·60% Äthylalkohol	125·3	27·4
+ 15·20% „	217·5	24·4	+ 15·20% „	155·4	25·7
0·008-n. $NaCl$	145·3	—	0·01-n. $CuCl_2$	82·0	—
+ 7·60% Aceton	—	—	+ 7·60% Aceton	94·7	18·2
+ 15·20% „	186·4	15·5	+ 15·20% „	108·3	17·2

Zum Vergleiche mit diesen unter B in folgender Tabelle angeführten Werten teile ich unter C Hollands und unter A Arrhenius' Werte von 1000α bei 18° und 10 Prozent Zusatz des Nichtleiters mit. Arrhenius hat seine Bestimmungen bei 43° und (meistens) bei 25° ausgeführt und aus diesen habe ich α für 18° linear extrapoliert, was bei der geringen Veränderlichkeit von α mit der Temperatur keinen grossen Fehler mitführen kann. Der Übersichtlichkeit halber sind auch die Verhältniszahlen $\frac{B}{A}$ und $\frac{C}{A}$ neben geschrieben.

Lösung	A	B	$\frac{B}{A}$	C	$\frac{C}{A}$
$NaCl$ + Alkohol	24·7	25·7	1·04	33·1	1·34
+ Aceton	16·2			25·2	1·56
$CuCl_2$ + Alkohol	25·1	26·8	1·07	35·6	1·42
+ Aceton	17·4	17·9	1·03	21·5	1·24

Wie aus der Tabelle erhellt, stimmen meine Zahlen innerhalb der Versuchsfehler mit den Arrheniusschen überein, wogegen diejenigen von Holland diese um zwischen 24—56 Prozent überschreiten.

Aus Lenz' Abhandlung „Über das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen“ [1]) habe ich den Wert von 1000α

für $^1/_2$-n. — $^1/_8$-n. KJ-Lösung mit 11·3% Äthylalkohol zu 24·4

für $^1/_4$-n. NaJ-Lösung „ 11·0% „ „ 23·4

berechnet. Da α sich sehr langsam mit der Konzentration ändert [2]), und da weiter diese Salze zu derselben Gruppe wie $NaCl$ gehören, oder mit anderen Worten, sehr nahe denselben α-Wert besitzen [2]) wie $NaCl$, so stimmen auch Lenz' Zahlen mit denen von Arrhenius gut überein.

[1]) Mem. de St. Petersb. (7), **30.** 1882. Beiblätter **7,** 399. 1883.

[2]) Arrhenius, l. c. Bihang der Stockh. Akad. S. 11; Diese Zeitschr. **9,** 492.

Stockholms Högskola, März 1894.

Korrespondierende Lösungen.

Von

G. Tammann.

In zwei vor kurzem in dieser Zeitschrift publizierten Mitteilungen habe ich untersucht, in welchen Beziehungen die thermodynamischen Oberflächen der Lösungen zu der des Lösungsmittels stehen. Es ergab sich das einfache Resultat, dass, wenn die Oberflächen der Lösungen um gewisse Stücke längs der Druckaxe verschoben werden, dieselben mit der Oberfläche ihres Lösungsmittels zusammenfallen. Diese Verschiebungen (ΔK) auf der Druckaxe geben an, um wieviel die Binnendrucke der Lösungen grösser sind als der des Lösungsmittels.

Bekanntlich befinden sich an der Oberfläche einer Flüssigkeit im Gleichgewicht der thermische Druck, oder die Summe der lebendigen Kräfte der Molekülstösse, gerichtet gegen die Oberflächenhaut, und der Druck K der Oberflächenhaut auf die Flüssigkeit. In einer Lösung ist der thermische Druck gleich der Summe der thermischen Drucke des Lösungsmittels π und des gelösten Stoffes, letzterer Druckwert ist gleich dem osmotischen Druck π_g. Diesen Drucken hält das Gleichgewicht der Oberflächendruck, der in einer Lösung um ΔK grösser ist als im reinen Lösungsmittel. Demnach ist

$$K + \Delta K = \pi + \pi_g.$$

Bedingt wird die Vermehrung des Oberflächendrucks und des ihm gleichen Binnendrucks hauptsächlich durch die Anziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff. Während im reinen Lösungsmittel der Oberflächendruck nur durch die gegenseitige Anziehuug gleicher Moleküle hervorgerufen wird, wirken in einer Lösung die Anziehungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels A_L, zwischen denen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz A_{Lg} und zwischen denen des gelösten Stoffes A_g. Die Summe dieser anziehenden Kräfte ist gleich dem Druck der Oberflächenschicht auf die Lösung und gleich der Summe der gegen den Druck der Oberflächenschicht gerichteten thermischen Drucke des Gelösten und des Lösungsmittels.

$$K + \Delta K = A_L + A_{Lg} + A_g = \pi_L + \pi_g.$$

Über die Grössenverhältnisse dieser Druck- resp. Anziehungsgrössen kann man sich folgende Vorstellungen machen. In nicht allzu konzen-

trierten Lösungen ist A_g sehr klein im Vergleich zu den anderen Anziehungen, A_L ist häufig kleiner als K, also kann A_{Lg} grösser als ΔK sein. Der Oberflächendruck einer Lösung ist also grösser als der des Lösungsmittels, weil zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff so bedeutende Anziehungen wirken.

Andererseits ist π_g, der osmotische Druck, fast durchweg, wie früher (diese Zeitschr. **11**, 681) gezeigt wurde, kleiner als ΔK, daraus folgt, dass der thermische Druck des Lösungsmittels in den Lösungen fast durchweg grösser ist als in dem reinen Lösungsmittel. Dieses Resultat steht durchaus in Übereinstimmung mit den bei der Auflösung bemerkbaren Erscheinungen. Bekanntlich werden bei der Bildung von Lösungen recht bedeutende Kontraktionen beobachtet, die sogar zuweilen mehr betragen als das Volumen des sich lösenden Stoffes. Das Lösungsmittel nimmt also in solchen Fällen in der Lösung zweifellos einen kleineren Raum ein als im reinen Zustande, dementsprechend muss, wenn der Betrag der lebendigen Kraft der Moleküle, unabhängig vom Aggregatzustande, nur von der Temperatur abhängt, der thermische Druck des Lösungsmittels in der Lösung grösser sein als der des reinen Lösungsmittels.

1. Die Erscheinungen, die jetzt betrachtet werden sollen, sind längst bekannt, früher sehr beachtet, in letzter Zeit fast übersehen worden. Kremers[1]) hat wohl zuerst festgestellt, dass bei der Mischung zweier Lösungen, deren Komponenten unseres Wissens keine chemische Reaktion eingehen können, Volumänderungen auftreten. Bei Lösungskombinationen, in denen bei der Mischung Umsetzungen stattfinden, treten nach Kremers Volumänderungen auf, die viel grösser sind als diejenigen, die bei der Umsetzung der gelösten Stoffe im festen Zustande zu erwarten wären. Ferner hat Kremers zuerst untersucht, wie die Volumänderungen beim Mischen zweier Lösungen von der Konzentration der beiden Lösungen abhängen.

Die Untersuchungen von Kremers hat späterhin in erweitertem Umfange C. Bender[2]) fortgesetzt. Er nannte korrespondierend solche Lösungen, „welche die Eigenschaft haben, dass ihre physikalischen Konstanten in die Mischungen gleicher oder verschiedener Volumina der Lösungen ohne Veränderungen ihres Wertes eintreten, so dass die physikalischen Konstanten der Mischungen sich aus den betreffenden physikalischen Konstanten der Einzellösungen nach der Mischungsregel berechnen lassen."

[1]) Pogg. Ann. **85**, 37 und 246 (1832) und **98**, 58 (1856).
[2]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884); **31**, 872 (1887).

Schliesslich hat S. Arrhenius[1]) dieses Problem experimentell und theoretisch bearbeitet und dasselbe nach einer Seite hin endgültig gelöst. In seiner ersten wesentlich experimentellen Arbeit steht er auf dem Boden der damaligen Anschauungen und sagt, korrespondierend oder „isohydrisch" sind diejenigen Lösungen, bei denen das Lösungsmittel beim Mischen mit jedem der gelösten Stoffe verbunden bleibt. Man stellte sich wohl den Prozess bei der Michung folgendermassen vor. Jeder Stoff hat zu seinem Lösungsmittel eine bestimmte aber unbekannte Affinität. Mischt man die Lösungen zweier nicht in doppelte Umsetzung tretenden Stoffe, so teilen sie sich ins Lösungsmittel nach Massgabe ihrer Affinitäten. Dadurch dass ein Teil des Lösungsmittels aus einer lockeren Verbindung in eine festere übergeht, wären dann die Kontraktionen, positive Wärmetönungen, Verbesserungen des Leitvermögens und Vergrösserungen der Wärmeausdehnungen zu erklären. Eine gewisse Analogie dieser Anschauungsweise mit der späterhin zu entwickelnden wird man leicht erkennen. Die verschiedenen ihrer Grösse und ihrem Wesen nach unbekannten Affinitäten werden durch bestimmbare Grössen des Binnendrucks ersetzt werden.

In einer zweiten Abhandlung hat Arrhenius nachgewiesen, dass Korrespondenz betreffs elektrischen Leitvermögens eintritt, wenn die Lösungen gleiche Mengen eines gemeinsamen Ions enthalten. Nur unter dieser Bedingung ist beim Mischen der Lösungen zweier Elektrolyte jeder chemische Umsatz ausgeschlossen.

2. Vergleichen wir jetzt die Resultate von Bender mit denen von Arrhenius. Auch aus Benders Bestimmungen der Leitvermögen von gemischten Lösungen geht hervor, dass Lösungen, die gleiche Mengen eines gemeinsamen Ions enthalten, isohydrisch sind, korrespondieren. Man findet die Beweise dafür in der später folgenden tabellarischen Zusammenstellung. Andererseits geht aus Benders Bestimmungen zweifellos hervor, dass isohydrische Lösungen durchaus nicht hinsichtlich der Wärmeausdehnungen und der Volumina korrespondieren. Doch sind die Konzentrationen von Lösungen, die bezüglich des Volumens einerseits, und bezüglich der Wärmeausdehnung andererseits korrespondieren, identisch.

Die Bedingungen der Isohydrie sind uns bekannt, unbekannt dagegen die Bedingungen der Korrespondenz. Aus der Thatsache der Nichtübereinstimmung der Konzentrationen isohydrischer Lösungen mit den Konzentrationen derjenigen Lösungen, die hinsichtlich ihrer Wärme-

[1]) Wied. Ann. **30,** 51 (1887); diese Zeitschr. **2,** 284 (1888).

ausdehnungen und Volumina korrespondieren, folgt, dass die allgemeine Korrespondenz von anderen Ursachen als die Isohydrie bedingt wird.

Im Falle, dass chemische Reaktionen ausgeschlossen sind und die Mischung der beiden Lösungen bei konstanter Temperatur vorgenommen wird, können diese Abweichungen der Eigenschaften des Gemisches von den aus den Eigenschaften der Komponenten nach der Mischungsregel berechneten nur durch Änderungen des Binnendrucks bei der Mischung bedingt sein.

Sollte der Binnendruck einer Mischung zweier oder mehrerer Lösungen nach der Mischungsregel in Analogie mit dem Daltonschen Gesetz über die Partialdrucke von Gasgemischen zu berechnen sein, so würde es genügen, für verschiedene Konzentrationen der einen Lösung (1) die entsprechenden ΔK_1-Werte und ebenso für verschiedene Konzentrationen der anderen Lösung (2) die entsprechenden ΔK_2-Werte zu kennen, um die Konzentrationen der bezüglich des Volumens und der mit diesem in engem Zusammenhang stehenden Eigenschaften korrespondierender Lösungen zu bestimmen. Die Korrespondenz tritt dann bei denjenigen Lösungskonzentrationen ein, für die die ΔK-Werte gleich werden. $\Delta K_1 - \Delta K_2 = 0$ ist die Bedingung der Korrespondenz.

Soweit unsere allerdings nicht sehr zahlreichen Erfahrungen reichen, ist die Anwendung des Daltonschen Gesetzes auf die Binnendrucke in Lösungen wohl zulässig.

Nach Gerosa und Mai[1]) sind die Erniedrigungen der Temperaturen maximaler Dichten von Gemischen gleicher Volumina zweier Lösungen gleich dem arithmetischen Mittel aus jenen Erniedrigungen der einzelnen Mischungskomponenten. Da ferner die Erniedrigungen der Temperaturen des Maximums der Dichte für Wasser angenähert proportional dem Zuwachs des äusseren Drucks sind, und bei Lösungen die Erniedrigung der Temperatur der maximalen Dichte ebenfalls angenähert proportional mit der Konzentration wächst, so kann man auch die Vermehrung des Binnendrucks in Lösungen proportional der Temperaturerniedrigung der maximalen Dichte setzen. Wir können daher das Resultat von Gerosa und Mai auf die Binnendrucke von Lösungen übertragen.

3. Um die Wärmeausdehnungen von gemischten Lösungen zu berechnen, darf man gemäss der vorausgeschickten Auseinandersetzungen folgendermassen verfahren. Nach der Mischungsregel berechnet man den Binnendruck der Mischung aus den Binnendrucken der Komponenten und sucht für den so ermittelten ΔK-Wert die entsprechende Wärme-

[1]) Atti della Accademia dei Lincei (4) IV, p. 134 (1887).

ausdehnung auf der thermodynamischen Oberfläche des Lösungsmittels auf.

Folgende Tabellen enthalten die zur Berechnung nötigen Hilfsgrössen. Tabelle I die Ausdehnungen Δv, der unter verschiedenen Drucken sich ausdehnenden Volumeneinheit Wassers für die am Kopfe jeder Tabelle angegebenen Temperaturgrenzen, entnommen den Tabellen 62 und 63 Amagats[1]), nebst der Änderung $\frac{\Delta \Delta v}{\Delta p}$ der Wärmeausdehnung bei Drucksteigerung um eine Atmosphäre. Tabelle II enthält die ΔK-Werte für Lösungen von dem Gehalt u_v Grammmolekel im Liter, berechnet und interpoliert aus den von Kremers bestimmten Volumenkurven. In der Tabelle III sind schliesslich die von Bender direkt beobachteten Wärmeausdehnungen von gemischten Lösungen mit den in soeben auseinandergesetzter Weise berechneten Wärmeausdehnungen zusammengestellt. Die ΔK-Werte der Tabelle sind die arithmetischen Mittel der ΔK-Werte für die angegebenen Konzentrationen der $NaCl$- und KCl-Lösungen, die mit Hilfe der Tabelle II berechnet wurden. Man ersieht, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Ausdehnungen recht befriedigend ist, die Abweichungen liegen durchaus innerhalb der unvermeidlichen Fehler, mit denen die Bestimmungen Amagats behaftet sind.

I. Ausdehnung des Wassers unter Druck.

Druck in Atm.	Δv t^0 15—20°	$\frac{\Delta \Delta v}{\Delta p} \times 10^7$
1	0·00090	
		7·8
500	0·00129	
		5·2
1000	0·00155	
		3·0
2000	0·00185	
		3·0
3000	0·00215	
	Δv t^0 15—25°	
1	0·00218	
		11·3
1000	0·00331	
		5·6
2000	0·00387	
		3·1
3000	0·00418	

II. ΔK Werte für $NaCl$- und KCl-Lösungen.

$NaCl$								
n_v	4	3	2	1	0·5	0·25		
ΔK	2620	1920	1166	573	286	143		
KCl								
n_v	3·5	3·0	2·5	2·0	1·5	0·75	0·37	0·18
ΔK	1225	1170	975	810	633	339	167	81

[1]) Ann. de chim. et de phys. (29) **6**, 545 (1893).

III. Ausdehnungen gemischter Lösungen.

$NaCl\ n_v = 4$		Δv 15—20°		Δv 15—25°	
$+ KCl\ n_v$	ΔK	gef.	ber.	gef.	ber.
3·5	1925	0·00187	0·00183	0·00383	0·00383
1·5	1626			0·00365	0·00366
0·18	1350	0·00168	0·00165	0·00348	0·00350
$NaCl\ n_v = 3$					
$+ KCl\ n_v$					
3	1545	0·00177	0·00171	0·00363	0·00362
1	1177	0·00162	0·00160	0·00338	0·00340
$NaCl\ n_v = 2$					
$+ KCl\ n_v$					
3·5	1195	0·00170	0·00161	0·00351	0·00342
2·0	988	0·00158	0·00155	0·00329	0·00331
0·18	623	0·00138	0·00135		
$NaCl\ n_v = 1$					
$+ KCl\ n_v$					
3·0	871	0·00154	0·00150	0·00323	0·00317
0·18	327	0·00117	0·00116	0·00256	0·00255
$NaCl\ n_v = 0·5$					
$+ KCl\ n_v$					
3·0	728	0·00147	0·00146	0·00310	0·00302
0·18	183	0·00105	0·00104	0·00235	0·00238
$NaCl\ n_v = 0·25$					
$+ KCl\ n_v$					
3	656	0·00144	0·00137	0·00303	0·00293
0·18	112	0·00099	0·00099	0·00223	0·00230

4. Wenn bei der Mischung zweier Lösungen die gelösten Stoffe auf einander nicht reagieren, so treten, wie auch die Konzentrationen der Lösungen gewählt werden, Kontraktionen ein. Je näher die Konzentrationen den korrespondierenden Lösungen liegen, um so kleiner werden die Kontraktionen, und je weiter sich dieselben von denen der korrespondierenden Lösungen entfernen, um so grössere Werte müssen die Kontraktionen annehmen. Im Falle, dass die Konzentrationen der zu mischenden Lösungen mit ihren korrespondierenden Konzentrationen zusammenfallen, tritt beim Mischen keine Volumänderung ein. Diese Verhältnisse fanden Kremers und Bender bei den Kombinationen von *KCl*- und *NaCl*-Lösungen und bei anderen Lösungspaaren. Dieselben ergeben sich auch aus unseren Anschauungen.

Unter den Voraussetzungen, dass zwischen den gelösten Stoffen keine Reaktion eintreten kann, und dass nach Herstellung gleicher Binnendrucke in beiden Lösungen beim Mischen derselben keine weiteren Volumänderungen vor sich gehen, ergiebt sich die Volumänderung Δv beim Mischen zweier Lösungen, deren Binnendrucke sich um ΔK_1 und

ΔK_2 von dem ihres Lösungsmittels unterscheiden und deren Kompressionskoëffizienten μ_1 und μ_2[1]) sind, zu $\Delta v = \frac{\Delta K_2 - \Delta K_1}{2}(\mu_2 - \mu_1)$.

Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$\Delta K_1 < \Delta K_2$	$\Delta K_1 = \Delta K_2$	$\Delta K_1 > \Delta K_2$
folglich $\mu_2 < \mu_1$	folglich $\mu_2 = \mu_1$	folglich $\mu_2 > \mu_1$
Δv negativ	$\Delta v = 0$	Δv negativ

In qualitativer Beziehung giebt also obige Formel die thatsächlich gefundenen Verhältnisse wieder, doch müssen, da bei den von Kremers und Bender studierten Beispielen sowohl der ersten als auch der zweiten Bedingung nicht streng genügt wird, die nach jener Formel berechneten Kontraktionen grösser als die gefundenen ausfallen. In einer späteren Mitteilung sollen die Volumänderungen beim Mischen zweier Lösungen ihrer Quantität nach im Zusammenhang mit den bei der Auflösung, Verdünnung und der Neutralisation stattfindenden Volumänderungen erörtert werden.

5. Im folgenden findet man eine Zusammenstellung der Konzentrationen je zweier Lösungen, die gleiche Binnendrucke haben, mit den von Bender gefundenen Konzentrationen der hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnungen und Volumina korrespondierenden Lösungen. Diesen beigefügt wurden die Konzentrationen der nach Bender betreffs ihres Leitvermögens korrespondierenden Lösungen, verglichen mit den nach Arrhenius aus Kohlrauschs Bestimmungen berechneten Konzentrationen von Lösungen, welche die gleiche Menge des gemeinsamen Ions enthalten.

Zur Berechnung der ΔK-Werte aus den von Kremers bestimmten spezifischen Volumina der Lösungen, bezogen auf das Volumen bei 19·5°, wurden nach Amagat die Volumina des Wassers unter verschiedenen Drucken bei 0°, 10°, 30° und 40°, bezogen für jeden Druck auf das Volumen des Wassers bei 19·5°, berechnet. Mit Hilfe dieses Isobarendiagramms wurden zu den von Kremers gegebenen Volumina für KCl-Lösungen bei 10°, für $NaCl$-Lösungen bei 0° und 10°, für $LiCl$-Lösungen bei 0°, für $BaCl_2$-Lösungen bei 0° und 10° die ΔK-Werte ermittelt. Für NH_4Cl-Lösungen wurden die Bestimmungen von Gerlach benutzt. Aus den so für Lösungen verschiedener Konzentration ermittelten ΔK-Werten wurden die Konzentrationen der Lösungen, die gleiche Binnendrucke besitzen, berechnet.

[1]) μ_1 kann gleich dem mittleren Kompressionskoëffizienten des Lösungsmittels zwischen den Grenzen des äusseren Drucks ΔK_1 und $\frac{\Delta K_1 + \Delta K_2}{2}$, und μ_2 gleich den zwischen den Druckgrenzen ΔK_2 und $\frac{\Delta K_1 + \Delta K_2}{2}$ gesetzt werden (siehe diese Zeitschr. **13**, 183).

Aus Benders Beobachtungen wurden ferner die Konzentrationen der in Bezug auf Volumina und Wärmeausdehnungen korrespondierenden Lösungen interpoliert. Aus Benders Tabellen sind die Differenzen zwischen den Dichten von Mischungen und den nach der Mischungsregel berechneten Dichten entnommen und graphisch nach der variabeln Konzentration der einen Mischungskomponente dargestellt worden. In diesen graphischen Darstellungen wurden dann diejenigen Konzentrationen aufgesucht, bei denen jene Differenzen minimale Werte annehmen. Bei der Ermittelung der Konzentrationen der betreffs Wärmeausdehnungen

Gleiche Binnendrucke haben		hinsichtlich des Volumens korrespondieren		
n_v $NaCl$ [1])	n_v KCl	n_v $NaCl$	n_v KCl	
0·5	0·6	0·5	0·5	
1·0	1·2	1·0	1·2	1·4
2·0	2·6	2·0	2·3	2·2
3·0	3·8	3·0	>3	>3
4·0	5·7	4·0	>4	>4
			Bender	Kremers
$NaCl$	$LiCl$	$NaCl$	$LiCl$	
1·0	2·3			
2·0	5·2	2·0	3·3	
4·0	9·5	4·0	>6	
$NaCl$	NH_4Cl	$NaCl$	NH_4Cl	
2·0	3·5	2·0	4·0	
3·0	6·4	3·0	>5	
$NaCl$	$^1/_2 BaCl_2$	$NaCl$	$^1/_2 BaCl_2$	
1·0	1·1	1·0	1·0	
2·0	2·3	2·0	2·0	
3·0	4·0	3·0	>3	
KCl	$^1/_2 BaCl_2$	KCl	$^1/_2 BaCl_2$	
1·0	0·9	1·0	1·0	
2·0	1·7	2·0	1·8	
3·0	2·6	3·0	3·0	
4·0	3·8			

korrespondierenden Lösungen wurde ebenso verfahren, aus den Wärmeausdehnungen zwischen 15—20° und 20—25° die korrespondierenden Konzentrationen ermittelt und das Mittel aus beiden tabelliert.

Bender selbst hat die genaue Interpolation der korrespondierenden

[1]) Alle Konzentrationen bedeuten die Anzahl von Gramm-Molekülen n_v, gelöst in 1 Liter Lösung.

Konzentrationen unterlassen und nur abgerundete Werte mitgeteilt, weil er der Ansicht war, dass die Molekularkonzentrationen korrespondierender Lösungen in rationalen Verhältnissen zu einander stehen. Um so frappanter ist die Übereinstimmung der von Bender gefundenen und der berechneten Konzentrationen korrespondierender Lösungen.

Nur bei der Kombination $NaCl$-$LiCl$ finden sich grössere Abweichungen, weil bei $LiCl$-Lösungen ΔK mit steigender Temperatur schnell zunimmt, infolgedessen müssen die ΔK-Werte, die man aus Volumina, welche nicht ganz in der Nähe des Dichtemaximums der Lösungen liegen,

hinsichtlich der Wärmeausdehnungen korrespondieren		isohydrisch sind		
n_v $NaCl$	n_v KCl	n_v $NaCl$	n_v KCl	
			gef.	ber.
0·5	0·6	0·5	0·47	0·46
1·0	1·2	1·0	0·89	0·89
2·0	2·3	3·0	2·27	2·17
			Bender	nach Arrhenius
$NaCl$	$LiCl$	$NaCl$	$LiCl$	
2·0	3·5	1·0	1·0	1·1
4·0	7·0	3·0	3·6	3·9
$NaCl$	NH_4Cl	$NaCl$	NH_4Cl	
2·0	—	1	0·75	0·90
3·0	>5	3	2·25	2·18
$NaCl$	$^1/_2BaCl_2$	$NaCl$	$^1/_2BaCl_2$	
1·0	1·2	1·0	0·9	0·95
2·0	2·3	2·0	2·0	1·90
3·0	$>3·0$	3·0	3·0	2·85
KCl	$^1/_2BaCl_2$	KCl	$^1/_2BaCl_2$	
1·0	1·0	1·0	1·36	1·33
2·0	2·0			
3·0	3·0			

ableitet, zu klein ausfallen. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass die berechneten Konzentrationen gleicher Binnendrucke für $LiCl$-Lösungen durchweg zu gross ausgefallen sind.

Aus der Tabelle ergiebt sich in Übereinstimmung mit unseren Forderungen, dass Lösungen, die hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnungen korrespondieren, beim Mischen keine Volumänderungen erleiden. In einigen Fällen, so bei der Kombination $NaCl$-NH_4Cl, treten trotz der

erfüllten Wärmeausdehnungskorrespondenz doch noch kleine Volumänderungen bei der Mischung der Lösungen auf. Diese Thatsache erklärt sich wohl aus der nicht genügend erfüllten Bedingung der Reaktionslosigkeit bei den entsprechenden Lösungspaaren (vergleiche die Konzentrationen isohydrischer und korrespondierender Lösungen). Bei Lösungen von Nichtelektrolyten kann diese Komplikation nicht eintreten. Daher würden geeignet gewählte Kombinationen von Nichtelektrolyten das beste Material zur weiteren Prüfung der Regel, dass beim Mischen von Lösungen gleichen Binnendrucks keine Volumänderungen stattfinden, abgeben.

6. Nur in relativ seltenen Fällen wird für eine Kombination zweier gelöster Elektrolyte den Bedingungen sowohl der Volumenkorrespondenz als auch der Isohydrie gleichzeitig genügt. In einem solchen Falle muss strenge Korrespondenz hinsichtlich aller Eigenschaften eintreten. Ein solches Beispiel haben wir bei folgenden Kombinationen der Lösungen von Kaliumkarbonat und -sulfat, sowie der von Natriumkarbonat und -sulfat. Aus folgender Zusammenstellung der aus Kohlrauschs Bestimmungen berechneten Dissociationskoëffizienten und der Temperaturerniedrigungen des Dichtemaximums nach Depretz folgt, dass äquimolekulare Konzentrationen jenen Lösungskombinationen sehr nahe gleiche Binnendrucke besitzen und isohydrisch sind. Demnach darf bei der Mischung jener Lösungen in äquimolekularen Konzentrationen keine Volumänderung stattfinden. In der That weichen die Mittel der spezifischen Gewichte je zweier Lösungen von den spezifischen Gewichten der Mischung gleicher Raumteile beider Lösungen nur um Grössen voneinander ab, die kaum die Versuchsfehler übersteigen.

Die folgenden spezifischen Gewichte wurden von Herrn B. Moritz nach dem von Ostwald ausgearbeiteten Verfahren in etwa 25 ccm fassenden Pyknometern bestimmt. Die angegebenen Konzentrationen der Lösungen können bis auf 1 % verbürgt werden. Die Fehler der spezifischen Gewichte dürften 5 Einheiten der 5. Dezimale nicht übersteigen.

		Spez. Gew. $\frac{20°\cdot00}{20°\cdot00}$ der Einzellösungen	Spez. Gew. $\frac{20°\cdot00}{20°\cdot00}$ der Mischungen	Arithmet. Mittel aus dem spez. Gew. der Einzellösungen	Δ
	n_v				
Na_2CO_3	0·25	1·02700	1·02903	1·02906	— 0·00003
Na_2SO_4	0·25	1·03132			
K_2CO_3	0·25	1·02988	1·03198	1·03192	+ 0·00006
K_2SO_4	0·25	1·03396			

	n_v	Spez. Gew. $\frac{20°\cdot00}{20°\cdot00}$ der Einzellösungen	Spez. Gew. $\frac{20°\cdot00}{20°\cdot00}$ der Mischungen	Arithmet. Mittel aus dem spez. Gew. der Einzellösungen	Δ
Na_2CO_3	0·50	1·05246	1·05691	1·05697	— 0·00006
Na_2SO_4	0·50	1·06149			
K_2CO_3	0·50	1·05884	1·06291	1·06288	+ 0·00003
K_2SO_4	0·50	1·06692			

Erniedrigungen der Temperatur des Dichtemaximums.

n_v	K_2CO_3	K_2SO_4	Na_2CO_3	Na_2SO_4
0·5	15·3	14·7	15·2	15·6
0·25	7·1	7·5	7·9	8·0

Dissociationskoëffizienten.

0·5	0·59	0·58	0·49	0·53
0·25	0·54	0·53	0·41	0·45

26. Februar / 10. März 1894.

Zur Frage nach dem Grundgesetz der Elektrolyse.

Von

O. Wiedeburg.

(Mit 1 Textfigur.)

Einige Bemerkungen von Herrn Le Blanc[1]) zu meiner kürzlich veröffentlichten Arbeit[2]) „Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und der Elektrolyse“ geben mir Veranlassung, auf die betreffenden, in der letzten Zeit häufiger erörterten Fragen auch an dieser Stelle näher einzugehen.

Es handelt sich um die Bedingungen, denen die chemischen Wirkungen eines elektrischen Stromes in einem mit der Lösung eines Elektrolyten gefüllten Voltameter unterworfen sind, und es stehen sich in dieser Beziehung zwei Ansichten gegenüber: Die eine nimmt an, dass für jede Lösung eines Elektrolyten von bestimmter Konzentration und Temperatur zwischen Elektroden bestimmter Art ein gewisser kritischer Wert der stromerregenden elektromotorischen Kraft anzugeben sei, oberhalb dessen erst eine „dauernde“, „wahrnehmbare“ Zersetzung eintrete. Ihre Grundlage hat diese Auffassung in energetischen Betrachtungen, indem sie in jener elektromotorischen Kraft das — wenigstens angenähert richtige — Mass der Arbeit sieht, die bei der Zersetzung des Elektrolyten zu leisten ist. Ihre Vertreter haben sich verschiedentlich bemüht, die Zahlenwerte jener für die ganze Elektrolyse massgebenden Grössen zu ermitteln, um daraus weitere Schlüsse zu ziehen.

Demgegenüber betrachtet es die andere Auffassungsweise als feststehend, dass schon unterhalb jenes angegebenen Grenzwertes, ja im Grunde für beliebig kleine elektromotorische Kraft, wahrnehmbare Zersetzung des Elektrolyten erzielt werden könne, dass demnach die Angabe eines endlichen Grenzwertes keinen Sinn habe. Im Anschluss an diese letztere Ansicht habe ich in der obengenannten Abhandlung versucht, die Gesetze der Elektrolyse in möglichst bestimmter, mathematisch greifbarer Form aufzustellen, um recht eingehend und streng die ge-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 165 Anm. 1894.

[2]) Wied. Ann. **51**, 302. 1894.

dachte Auffassung mit den Erfahrungsthatsachen vergleichen zu können. Zur Entscheidung der Frage möge es auch dienen, wenn ich im folgenden zunächst die experimentellen Stützen der ersterwähnten Ansicht einer näheren Prüfung unterziehe.

Man muss vor allem darüber sich klar sein, was man unter einer „wahrnehmbaren Zersetzung" zu verstehen hat. Wenn z. B. die chemische Wirkung eines Stromes auf eine elektrolytische Lösung sich schliesslich durch eine Entwicklung von Gasblasen in und aus derselben bemerklich macht, so darf man nicht vergessen, dass dies erst eine sekundäre Folgeerscheinung der eigentlichen Zersetzung ist. Eine „wahrnehmbare Zersetzung" hat man in solchem Falle bereits dann anzunehmen, wenn durch irgendwelche Mittel das Auftreten gelösten molekularen Gases nachzuweisen ist, und ganz allgemein dann, wenn chemische Veränderungen des Elektrolyten stattgefunden haben. Dass die Abscheidung eines Stoffes, insbesondere eines Gases, aus der elektrolytischen Flüssigkeit von mannigfachen äusseren, zum Teil schwer zu beherrschenden Umständen abhängt, darauf hat insbesondere H. von Helmholtz[1]) hingewiesen. Er hat die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes studiert, der zwischen der stromdurchflossenen Lösung eines Elektrolyten und dessen gasförmigen Zersetzungsprodukten sich herstellen kann, und hat gezeigt, wie hier, ganz entsprechend den thermodynamischen Folgerungen, unter sonst gleichen Verhältnissen zu einem jeden Wert des Druckes p, unter dem die Gase über der Flüssigkeit stehen, ein bestimmter Wert der elektromotorischen Kraft A gehört, derart, dass

$$A_1 - A_2 = \text{konst. } \log \frac{p_1}{p_2},$$

wenn die Indices zwei verschiedene Gleichgewichtszustände bezeichnen. Die Beziehung setzt voraus, dass die Bildung von Gasblasen ganz umgangen wird — wie das bei den Helmholtzschen Versuchen auch der Fall war — um die schwer zu berücksichtigenden Wirkungen der Oberflächenspannung auszuschliessen.

Eine andere Frage ist es nun, ob schon zum Eintritt chemischer Umsetzungen im Innern der Lösung ein bestimmtes Minimum der elektromotorischen Kraft nötig ist. Nach dem eben erörterten kann man dies jedenfalls nicht dadurch entscheiden, dass man die geringste elektromotorische Kraft bestimmt, bei deren Anwendung zuerst Gasbläschen oder sonstige Ausscheidungen an den Elektroden bemerkbar sind. Berthelot[2]) hat für eine Reihe von Stoffen die Höhe dieser

[1]) Berl. Akad. Berichte. 1883. S. 647. — Wied. Ann. **34**, 737. 1888.

[2]) Ann. de Chem. et Phys. (5) **27**, 88. 1882; auch Compt. rend. **118**, 412. 1894.

elektromotorischen Kraft zu ermitteln gesucht; er stellt den Satz auf, dass sich der Wert im voraus berechnen lasse aus den Wärmetönungen, die den bei der Elektrolyse stattfindenden chemischen Vorgängen entsprechen. Indessen zur Entscheidung der oben gekennzeichneten prinzipiellen Frage können, wie schon von Le Blanc hervorgehoben wurde, seine Versuche nichts beitragen. Das gleiche Verfahren wurde von Pellat[1]) eingeschlagen für den besonderen Fall von *Hg*-Elektroden (er meinte dabei nachgewiesen zu haben, dass die den Beginn der Elektrolyse bezeichnende elektromotorische Kraft gleich sei derjenigen, bei der die Oberflächenspannung der *Hg*-Elektroden ihr Maximum erreicht).

Indes gab Pellat noch eine zweite Methode zur Bestimmung dieses kritischen Wertes an. Schaltet man zwischen das Voltameter und die Kette ein Galvanometer ein, so bleiben bei allmählicher Steigerung der elektromotorischen Kraft von sehr kleinen Werten ab dessen den dauernden Strom messende Ausschläge zunächst sehr klein, um dann von gewisser Höhe der elektromotorischen Kraft ab bei weiterer Steigerung derselben unverhältnismässig viel schneller anzuwachsen. Pellat glaubt einen ganz bestimmten Wert der elektromotorischen Kraft angeben zu können, von dem aus diese starke Steigerung eintritt, und hält diesen für identisch mit dem zur sichtbaren Zersetzung nötigen Grenzwert. Diese galvanometrische Methode wandte auch Le Blanc[2]) bei seinen zahlreichen Bestimmungen der Zersetzungswerte von Elektrolyten an.

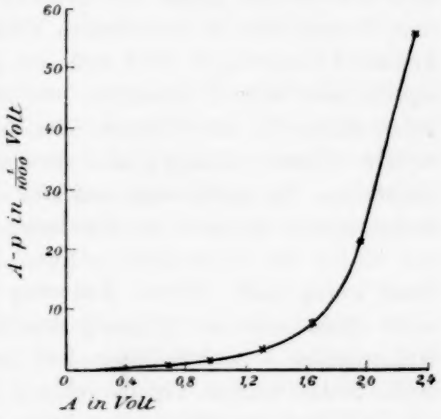
Meine Einwendungen gegen dieses Verfahren lassen sich in folgendem wiedergeben: Von einem „Sprung“ in der Intensität des die Zersetzungszelle durchfliessenden Stromes, im Sinne der Existenz eines bestimmten Punktes, „unterhalb dessen die Ausschläge (des strommessenden Galvanometers) kaum merklich sind; während sie oberhalb schnell wachsen“, kann keine Rede sein. Der Übergang von den sehr kleinen Werten der Stromstärke zu den sehr grossen findet ganz allmählich statt, derart, dass die Kurve, die die elektromotorische Kraft zur Abscisse, die erzeugte Stromstärke zur Ordinate hat, zwar aus zwei nahezu geradlinigen Teilen besteht, einem sehr flachgelegenen und einem verhältnismässig steilen, die aber durch ein stetig gekrümmtes Kurvenstück miteinander verbunden sind.

---

[1]) Compt. rend. **108**, 1238. 1889.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 299 (1891) und **12**, 333 (1893); auch Compt. rend. **118**, 411 (1894).

Das zeigen unter den sehr wenigen näheren Angaben Le Blancs diejenigen für das buttersaure Natrium (mit „schwer zu bestimmendem" Zersetzungspunkt), das würden bei Anwendung eines empfindlicheren Galvanometers ohne Zweifel sämtliche Beobachtungsreihen ergeben haben, da dann die Veränderlichkeit der Nulllage des Magneten (infolge elastischer Nachwirkung des Aufhängefadens und sonstiger Störungen) nicht in so hohem Masse die dauernden Ausschläge desselben für sehr kleine Ströme entstellt hätte, das ergiebt sich endlich direkt aus Messungen, die in Le Blancs zweiter Arbeit nach einer wenig verschiedenen Methode mit $^1/_1$-n. H_2SO_4 und $NaCl$ angestellt sind. Hier findet sich einerseits die stromerregende elektromotorische Kraft A selbst angegeben, andererseits die nach der Kompensationsmethode gemessene Potentialdifferenz der Voltameterelektroden, die für sehr schwache Ströme mit der Gesamtpolarisation p genügend übereinstimmt. Die Differenz $A - p$ giebt also ein relatives Mass der Stromstärke; trägt man sie als Funktion von A selbst in ein Koordinatensystem ein, so entsteht für H_2SO_4 die beistehend wiedergegebene Kurve. Ich meine doch, nichts berechtigt uns hier, in der Gegend zwischen 1·5 und 1·8 Volt irgend einem Wert der elektromotorischen Kraft eine besondere Bedeutung vor den andern zuzuschreiben (1·67 Volt soll der Zersetzungspunkt sein).



Der Nachweis plötzlicher Richtungsänderung der Kurven, wie er zur strengen Begründung der in Rede stehenden Ansicht notwendig wäre, ist meines Erachtens in keiner Weise erbracht. Die gleiche Frage ist ja auch auf anderen Gebieten vielfach erörtert und immer mehr in einem der Annahme solcher Richtungsänderungen ungünstigen Sinne entschieden worden. Steht es nun aber fest, dass ein kritischer Wert der elektromotorischen Kraft nicht zweifelsfrei zu bestimmen ist, so wird man sich fragen müssen, ob die von Berthelot, Pellat, Le Blanc u. a. vertretene Ansicht überhaupt den Anspruch erheben kann, die Grunderscheinungen der Elektrolyse einigermassen treffend wiederzugeben. Dass zu diesen vielfach Nebenvorgänge „zufälliger Natur" hinzutreten, das wird auch von jener Seite hervorgehoben; ich glaube nun,

dass gerade deren eingehende Berücksichtigung Veranlassung zu einer ganz anderen Auffassungsweise der uns beschäftigenden Frage geben muss.

Der Vollständigkeit halber werde noch eines anderen Verfahrens gedacht, das ganz kürzlich von Nourrisson[1]) eingeschlagen wurde, um die Grösse der geringsten zur Zersetzung nötigen elektromotorischen Kraft zu finden. Ein Akkumulator von 5 bis 6 Volt und kleinem inneren Widerstand wurde durch ein feingeteiltes Voltmeter geschlossen; in diesen Stromkreis konnte die Zersetzungszelle eingeschaltet werden. Das Voltmeter zeigte nun direkt die gesamte im Stromkreis wirksame elektromotorische Kraft an, da sein eigener innerer Widerstand (750 Ohm) sehr gross sowohl gegen den des Akkumulators als gegen den der Zelle (mit Platten von 30 bis 40 qcm Oberfläche) war. Die Differenz der Voltmeter-Ablesungen ohne und mit Einschaltung der Zersetzungszelle ergiebt also deren Polarisation, und zwar einen Wert dieser veränderlichen Grösse bei einer Stromstärke, die zwar sehr klein (von der Grösse einiger tausendstel Amp.), aber doch mit nachweisbarer Zersetzung verknüpft ist. Es dürfte ohne weiteres klar sein, dass diese Methode am allerwenigsten geeignet ist, den Beweis zu liefern, dass man überhaupt von einem zur Elektrolyse nötigen Minimum der elektromotorischen Kraft reden darf. Durch Änderung der Versuchsumstände — Wahl einer etwas anderen Spannung des Akkumulators und eines anderen Widerstandes — würde man ohne Zweifel andere Werte der Polarisation finden können, für die ebenso gut nachweisbare Zersetzung bei sehr geringer Stromstärke besteht.

Ich habe schon daran erinnert, dass die Möglichkeit einer wahrnehmbaren Zersetzung durch elektromotorische Kräfte wesentlich unterhalb des sonst angenommenen Grenzwertes sicher nachgewiesen ist, und brauche in dieser Beziehung nur die neueren schönen Versuche von L. Arons[2]) anzuführen.

Man sollte meinen, diese eine Thatsache müsse genügen, um die theoretische Behandlung der Elektrolyse in ganz andere Bahnen zu lenken. Es sei mir denn gestattet, gegenüber der oben erörterten Anschauung die Grundgedanken meiner erwähnten Arbeit kurz wiederzugeben.

Ich nehme an, dass unter allen Umständen, schon für beliebig kleine elektromotorische Kraft, eine Elektrolyse stattfindet, nämlich der-

[1]) Arch. de sc. ph. et nat. (3) **31**, 181 (1894); auch Compt. rend. **118**, 189. 1894; ähnlich schon Truchot, Compt. rend. **97**, 92. 1883.

[2]) Wied. Ann. **41**, 473. 1890.

art, dass von den an die Elektroden herantretenden Ionen des Elektrolyten im allgemeinen ein Teil neutralisiert wird, d. h. unter Abgabe seiner elektrischen Ladung chemische Umwandlungen erfährt. Diese Neutralisation schreitet mit veränderlicher Geschwindigkeit fort nach einem Gesetz, das dem für gewöhnliche chemische Reaktionen gültigen sehr ähnlich ist. Je zahlreicher nämlich die nicht neutralisierten, polarisierenden Ionen vor der Elektrode angesammelt sind, um so stärker vermindert sich im Lauf der Zeit ihre weitere Ansammlung und vermehrt sich andererseits die Neutralisation, die Elektrolyse. Nun würde die anwachsende Polarisation für jede elektromotorische Kraft unterhalb ihres Maximums bald den Stillstand der Ionenbewegung herbeiführen, wenn nicht im allgemeinen andere Vorgänge — nicht elektrischer Natur — fortdauernd an ihrer Schwächung arbeiteten, indem sie die Ionen teils durch Überführung ins Innere der Elektrode (Okklusion), teils durch Vereinigung mit gelösten neutralen Bestandteilen (Luftsauerstoff z. B.) beseitigen (Konvektion). So erklärt es sich, dass schon mit einer elektromotorischen Kraft weit geringer als ein Daniell bei passender Versuchsanordnung eine wahrnehmbare, bis zur Gasentwicklung sich steigernde Zersetzung „angesäuerten Wassers“ bewerkstelligt werden kann.

Dass diese Thatsache dem Gesetz von der Erhaltung der Energie nicht widerspricht, ist klar: Die Wärmetönung[1]) im Schwefelsäurevoltameter ist zwar für ein Äquivalent etwa anderthalbmal so gross, als die im Daniellschen Element, aber die gleichzeitigen elektrolytischen Wirkungen in beiden Zellen stehen eben auch nicht im Verhältnis der Äquivalentgewichte zu einander. Wir gelangen so zu einer schärferen Fassung des Faradayschen elektrolytischen Grundgesetzes. Sein wesentlicher Inhalt besagt, dass die gleichzeitig durch denselben Strom im Innern verschiedener elektrolytischer Lösungen transportierten Stoffmengen proportional den Äquivalentgewichten der Ionen sind. Anders aber steht es im allgemeinen mit den zersetzten, abgeschiedenen Mengen. Es müsste ja zu dem eben ausgesprochenen Satz noch der fernere, dass stets die gesamte herangeführte Ionenmenge an den Elektroden zersetzt werde, hinzutreten, um das Faradaysche Gesetz in seiner gewöhnlich angeführten, für die Praxis berechneten Form zu stande zu bringen, und dem wiederspricht im Grunde schon die Annahme, dass sich an den Elektroden elektrische Doppelschichten bilden.

[1]) Von den verhältnismässig geringen, nach dem zweiten Hauptsatz zu berechnenden lokalen Wärmetönungen werde abgesehen.

Ich hoffe meine Anschauung nach den verschiedenen Richtungen hin einigermassen gestützt zu haben. Lassen sich aus ihr doch auf dem Wege mathematischer Entwickelung nicht nur die Gesetze des zeitlichen Verlaufs der Polarisations- und Depolarisationsströme in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten, sondern auch die Beziehungen, in denen die Polarisation, die Stärke der Elektrolyse und der Okklusion zur jeweiligen Stromstärke oder vielmehr Stromdichtigkeit stehen. Auch das möchte ich hervorheben, dass sich für die Abhängigkeit der Stromstärke von der erregenden elektromotorischen Kraft eine Kurve genau der Art (eine Hyperbel nämlich) ergiebt, wie ich sie oben aus den Le Blancschen Messungsreihen hergeleitet habe. (Vgl. Fig.) Nur in dem idealen Falle, wo die gedachten Nebenvorgänge gänzlich fehlen, weist sie einen Knick auf, die betreffende Abscisse ist dann aber nichts anderes, als das Maximum der Polarisation. In betreff der Einzelheiten muss ich auf meine ausführliche Darlegung verweisen.

Um die besondere Frage, ob in bestimmten Fällen eine primäre Zersetzung des Lösungswassers anzunehmen ist, zu behandeln, dazu ist wohl eine schärfere Formulierung der experimentellen Fragestellung nötig. Die Ansichten, die Herr Arrhenius[1]) in dieser Beziehung geäussert hat, und die in ihren Grundgedanken den meinigen vielfach nahekommen, erscheinen mir sehr beachtenswert, doch darf man meiner Meinung nach dabei nicht übersehen, dass mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik allein nie eine erschöpfende Darstellung derartiger Vorgänge sich wird schaffen lassen. Giebt doch der 2. Hauptsatz uns nur Auskunft über Fragen, die sich auf Gleichgewichtszustände beziehen, und wenn er darum auch wohl im stande ist, zwischen den für verschiedene Erscheinungen charakteristischen Grössen allgemeine quantitative Beziehungen herzustellen, so versagt er doch andererseits den Dienst, wenn es gilt, über den zeitlichen Verlauf einer Erscheinung näheres zu ermitteln; und doch ist diese Seite der theoretischen Behandlung eines Vorganges wohl nicht minder wichtig als die ersterwähnte. Zu den Erscheinungen, deren Wesen ohne Rücksichtnahme auf ihre zeitlichen Veränderungen nicht zu ergründen ist, gehören unzweifelhaft auch die der Polarisation und Elektrolyse. Meine Annahme über das Grundgesetz, nach welchem diese sich abspielen, lässt die elektrochemischen Reaktionen unter demselben Gesichtspunkt betrachten, wie die rein chemischen, und ich hoffe, dass gerade dies zur Aufklärung der noch vielfach dunkeln Verhältnisse einiges beitragen wird.

[1]) Diese Zeitschr. **11.** 805. 1893.

Leipzig, März 1894.

Referate.

1. Über die molekulare Polymerisation der Flüssigkeiten von Ph. A. Guye (Archives sc. phys. nat. (3) **31**, 38—48. 1894). Der Verf. weist auf die Übereinstimmung seiner früher aus den kritischen Daten gezogenen Schlüsse mit denen von Ramsay und Shields (**12**, 433) hin, nach welchen die Alkohole und Säuren polymerisiert sind. Ferner bemerkt er, dass das Gesetz von Cailletet und Mathias bezüglich der Geradlinigkeit des „Durchmessers der Dichte" (**10**, 793) bei mehreren solchen Stoffen Ausnahmen zeigt, und führt dies theoretisch auf den Fall zurück, dass die Dichte des Dampfes mit seinem Polymerisationszustande stark wechselt, während die der Flüssigkeit dadurch nur wenig beeinflusst wird, In solchen Fällen muss auch die latente Dampfwärme Anomalien zeigen, indem sie durch ein Maximum geht, wenn die Temperatur geändert wird. *W. O.*

---

2. Über die Zusammensetzung des Wassers nach dem Volum von A. Scott (Philos. Trans. 1893, 543—567). Eine ausführliche Beschreibung der früher (**11**, 832) im Auszug mitgeteilten Arbeit. *W. O.*

---

3. Die normalen Butyl-, Heptyl- und Oktylester der aktiven Glycerinsäure von P. Frankland und J. Mac-Gregor (Journ. Chem. Soc. 1893, 1410—1418).

Die Zahlenergebnisse der hier und in einer früheren Abhandlung mitgeteilten Messungen sind:

	spez. Drehung	mol. Drehung	$[\delta]_D$	$P \times 10^6$
Methylester	— 4·80	— 5·76	— 27·9	289
Äthyl „	— 9·18	— 12·30	— 52·8	344
n-Propylester	— 12·94	— 19·15	— 74·9	358
i-Propyl „	— 11·82	— 17·49	— 67·8	358
n-Butyl „	— 13·19	— 21·37	— 77·0	347
i-Butyl „	— 14·23	— 23·05	— 82·9	347
sec-Butyl „	— 10·58	— 17·14	— 61·7	347
Heptyl „	— 11·30	— 23·05	— 68·3	269
Oktyl „	— 10·22	— 22·28	— 62·6	242

Unter $[\delta]_D$ ist die von Guye definierte Grösse $[\delta]_D = \frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ gegeben, wo α die Drehung bei der Röhrenlänge L, M das Molekulargewicht und d die Dichte ist; unter $P \times 10^6$ steht das „Asymmetrieprodukt" (**6**, 86).

Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie von Guye einigermassen, aber nicht vollkommen überein; das Maximum liegt an der erwarteten Stelle, aber die Drehung isomerer Ester ist erheblich verschieden. *W. O.*

---

4. Die Ester der Diacetylglycerinsäure in Beziehung zu dem Zusammenhang zwischen optischer Drehung und chemischer Konstitution von P. Frankland und J. Mac-Gregor (Journ. Chem. Soc. 1893, 1419—1432). Folgende Werte wurden gemessen:

	spez. Drehung	mol. Drehung	$[\delta]_D$	$P \times 10^6$
Methylester	— 12·0	— 24·6	— 80·0	0
Äthyl „	— 16·3	— 35·4	— 108·2	0
Propyl „	— 19·5	— 45·2	— 129·5	17·4
i-Propylester	— 18·0	— 41·7	— 119·1	17·4
i-Butylester	— 20·5	— 50·4	— 136·7	41·9

Die Ergebnisse sind ähnlich, wie die in der vorigen Abhandlung. Bei den beiden ersten Estern ist das Asymmetrieprodukt Null, doch besitzen beide erhebliche Drehung. *W. O.*

---

5. Lösungen und Gemische. 2. Abhandlung: Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen von P. Duhem (Trav. et mém. des Fac. de Lille III, 12, 138 S. 1893). Diese zweite Arbeit, welche sich an die früher (**13**, 141) erwähnte erste Abhandlung über die Theorie der Lösungen anschliesst, behandelt das in neuerer Zeit so eifrig bearbeitete Feld der Gefrier- und Siedepunkte der Lösungen und die verwandten Eigenschaften. Die Kapitelüberschriften sind: Allgemeines, Salzlösungen (Sättigung, Lösungswärme und spezifische Wärme), Gefrieren des Lösungsmittels, Verdampfung des Lösungsmittels, Verdünnungs- und Lösungswärme. Hydratbildungen.

Die Behandlungsweise ist die bekannte möglichst allgemeine des Verfassers. Was die Formeln dabei an Strenge gewinnen, büssen sie an Kontrollierbarkeit durch den Versuch ein; doch hat man, wenn man die erforderlichen Annahmen oder Spezialgesetze erst zuletzt einführt, naturgemäss einen bequemeren Überblick über die gemachten Voraussetzungen. Einer weiteren empfehlenden Äusserung über dies neue Werk des unermüdlichen Verfassers bedarf es naturgemäss nicht. *W. O.*

---

6. Die abnormen Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes von J. P. Kuenen (Commun. from the Laborat. of Physics, Leiden Nr. 8, 8—15. 1893). Die in letzter Zeit mehrfach erörterten Abweichungen der kritischen Erscheinungen von den durch die einfache Andrewsche Theorie geforderten verschwinden, wenn der Inhalt der Röhren gut gemischt wird, was der Verf. mittels seines elektromagnetischen Rührers (**11**, 38) erreicht. Die Ursache der Abweichungen schreibt er (wie andere vor ihm) der Gegenwart von geringen Verunreinigungen zu. *W. O.*

---

7. Über die Formen der Struktur-Isomerie von C. Laar (Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. Bonn, 1893, 39—55). Im Anschlusse an seine früheren Auseinandersetzungen über Tautomerie (Ber. **18**, 684; **19**, 730) giebt der Verf. eine Systematik der bei „Atomverschiebungen" möglichen Fälle, die er mit Hilfe passender Beispiele erläutert. Die Einzelheiten dieser vorwiegend den „Organiker" interessierenden Arbeit müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

8. Die magnetische Drehung des Chlorwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die von Chlornatrium, Chlorlithium und Chlor von W. H. Perkin (Trans. Chem. Soc. 1894, 20—28). Im Gegensatze zu den Angaben von Schönrock (**11**, 773) hält der Verf. seine frühere Angabe über die Drehung des Chlorwasserstoffs in Amyläther aufrecht; neue Messungen gaben 2·261 für *HCl*, während früher 2·211 und 2·265 gefunden waren; auch überzeugte sich der Verf., dass die von Jahn vermutete und von Schönrock behauptete Bildung von Amylchlorid innerhalb seiner Versuchsbedingungen nicht stattfindet (wodurch allerdings auch die übrigen Angaben Schönrocks zweifelhaft werden. Ref.); eine Lösung von 14·41% gab nach drei Wochen 14·29%.

In Amylalkohol wurde die Drehung für *HCl* gleich 3·286 gefunden, in Äthylalkohol 3·365; auch diese hatten kein Chlorid gebildet. In Wasser ist die Drehung 4·41. (Die Zahlen geben die Reihe der dissociierenden Wirkung der Lösungsmittel wieder, entsprechen aber wohl nicht den Mengen dissociierten Chlorwasserstoffs. Ref.)

Festes Steinsalz gab $NaCl = 4·080$, eine Lösung in 9·17 Wasser 5·068. Chlorlithium giebt in konzentrierter Lösung kleinere Werte als in verdünnter; in *LiCl* mit 3·2 H^2O 4·166, mit 7·41 H^2O 4·559, mit 11·76 H^2O 4·680.

Chlor wurde in Kohlenstofftetrachlorid gelöst und gab 4·344 für Cl^2, also 2·172 für *Cl*. Der Wert ist etwas höher, als der aus organischen Chloriden berechnete, 1·73; dagegen viel niedriger, als der aus verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff in Wasser abgeleitete, 4·15. *W. O.*

---

9. Einige Beobachtungen mit einem neuen Geräteglas von A. Winkelmann und O. Schott (Ztschr. f. Instr. 1894, 6—8). Die Glashütte von Schott in Jena bringt ein neues Geräteglas in den Handel, welches sehr widerstandsfähig gegen Temperaturwechsel ist; die mit Wasser gefüllten Gläser können unmittelbar in der Bunsenflamme erwärmt werden; auch zersprang keiner von 37 versuchten Kolben über einem Fletchergebläse, während von 31 Bechergläsern 2 sprangen. Die Erwärmung geht über dem Bunsenbrenner ohne Drahtnetz $2^1/_2$ mal schneller, und mit 0·4 des Gasverbrauches vor sich, als mit dem Drahtnetz. *W. O.*

---

10. Schliffe und Hähne von G. W. A. Kahlbaum (Zeitschr. für Instrum. 1894, 21—22). Statt wie üblich den Becher zur Aufnahme von Quecksilber zur völligen Abdichtung von Schliffen und Hähnen an die Scheide zu blasen, legt ihn der Verf. um den Stempel, wodurch das Eindringen von Quecksilber beim Öffnen vermieden wird. In einer Anmerkung wird die Priorität dieser Anordnung O. Lehmann zugestanden. Um ferner an dasselbe Stück nacheinander zwei Apparate setzen zu können, werden zwei durch eine Einschnürung getrennte Schliffe hintereinander an den Stempel gelegt.

Endlich werden Hähne angegeben, deren Küken ein seitliches Loch haben und hohl sind; die Röhre setzt sich rechtwinklig an (diese Anordnung dürfte kaum neu sein, Ref.); an dem Küken, der nach unten stehen muss, ist der Quecksilberbecher für die Dichtung angesetzt. Man kann auf diese Weise auch Mehrweghähne herstellen. *W. O.*

---

11. Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie von V. v. Lang (Sitzungsber. der Wien. Akad. 99 II, Nov. 1890). Das Arbeitselement bei einer umkehrbaren Zustandsänderung ist $dW = A\,dx + B\,dy + \cdots + N\,dT$, wo A, B, . . . N durch die freie Energie F bestimmt sind, gemäss $A = -\frac{\partial F}{\partial x}$, $B = -\frac{\partial F}{\partial y}$, ... $N = \frac{\partial F}{\partial T} - S$, wo S die Entropie ist; die Veränderlichen x, y, . . . T sind voneinander unabhängig. Daraus folgen Gleichungen, wie

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x},$$

indem bei jeder Differentiation die anderen Veränderlichen als konstant angesehen werden.

Der Verf. leitet aus diesen Gleichungen auf sehr einfache Weise eine Anzahl bereits früher bekannt gewesener Beziehungen ab. *W. O.*

---

12. Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser von F. Kohlrausch (Ber. **26**, 2998—3003. 1893). Analysen der durch Wasser aus Glaspulver aufgelösten Stoffe ergaben ein Vorwiegen des Alkalis. Ferner wurden zwei Jenaer Gläser untersucht: alkalifreies Glas (Baryt und Borsäure enthaltend) und das neue Geräteglas. Letzteres erwies sich bezüglich der Vermehrung der Leitfähigkeit des darin aufbewahrten Wassers als sehr günstig, zweimal besser, als bestes anderes Glas, und war auch bei höheren Temperaturen den anderen Gläsern überlegen. Als elektrisches Isoliermittel bewährte sich am besten das alkalifreie Glas.

W. O.

---

13. Die Grundlagen der chemischen Theorie von J. E. Trevor (Journ. Amer. Chem. Soc. **15**, Aug. 1893). Es wird eine Darlegung der geschichtlichen Entwickelung der chemischen Anschauungen gegeben, auf welche eine Skizze der Chemie der Gegenwart und Zukunft vom energetischen Standpunkt folgt. Die kurze, sehr anschaulich und eindringlich geschriebene Übersicht der neuesten Entwicklung dieses Gebietes wird durch eine energische Warnung vor den gegenwärtig noch allgemein verbreiteten mechanischen Hypothesen beschlossen.

W. O.

---

14. Bemerkung über die Verallgemeinerungen von van der Waals bezüglich „korrespondierender Temperaturen, Drucke und Volume“ von S. Young (Phil. Mag. (5) **37**, 1—8. 1894). Die Abhandlung enthält einen zusammenfassenden Auszug aus der grossen Abhandlung über den gleichen Gegenstand, welche in dem Journ. Chem. Soc. veröffentlicht, und über welche bereits (**9**, 520) berichtet worden ist; hinzugezogen sind die älteren Messungen über Benzolderivate und andere. Die Sätze von van der Waals bestätigen sich innerhalb bestimmter Gruppen: Benzolderivate, Alkohole (mit Abweichungen untereinander), Essigsäure und die Fettsäureester. Die Gruppen entsprechen den von Ramsay und Shields ermittelten Molekularzuständen der Flüssigkeiten. *W. O.*

---

15. Über die Trennung dreier Flüssigkeiten durch unterbrochene Destillation von F. R. Barrell, L. Thomas und S. Young (Phil. Mag. (5) **37**, 8—31. 1894). Von F. D. Brown ist der Satz gefunden worden (Journ. Chem. Soc. 1879, 550; 1880, 49 u. 304; 1881, 517), dass das Verhältnis der destillierenden Flüssigkeiten x_1 und x_2 zu dem im Rückstande w_1 und w_2 in der Beziehung steht

$$\frac{x_1}{x_2} = c\,\frac{w_1}{w_2},$$

wo die Konstante c annähernd proportional dem Verhältnis der Dampfdrucke bei der fraglichen Temperatur ist. Nennt man die Flüssigkeitsmengen ξ und η, und die destillierenden Mengen $d\xi$ und $d\eta$, so ist demnach

$$\frac{d\xi}{d\eta} = c\,\frac{\xi}{\eta} \text{ und } \log\xi = c\log\eta + \text{konst.}$$

Die Verf. diskutieren die Gleichung und stellen die Ergebnisse anschaulich in Kurven dar.

Sie gehen dann zum Falle dreier Flüssigkeiten über, für welche sie setzen

$$\frac{d\xi}{a\xi} = \frac{d\eta}{b\eta} = \frac{d\zeta}{c\zeta},$$

woraus

$$\frac{\log\xi}{a} = \frac{\log\eta}{b} + K = \frac{\log\zeta}{c} + K'.$$

Die Verf. geben eine Diskussion dieser Kurve für bestimmte Annahmen bezüglich der Konstanten, deren Ergebnisse graphisch dargestellt werden. Diese führen dazu, dass von drei Stoffen mit wachsendem Siedepunkt A, B, C in den ersten Fraktionen bald fast nur A und B, in den letzten fast nur B und C enthalten ist, so dass diese beseitigt und gesondert behandelt werden können. An einem Beispiel mit drei Estern führen sie aus, wie unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine möglichst erfolgreiche Trennung durch Destillation durchzuführen ist.

W. O.

---

16. Über endothermische Zersetzungen durch Druck, zweiter Teil. Energieumwandlungen durch scheerenden Zwang von Carey Lea (Phil. Mag. (5) **37**, 31—38. 1894). In Fortsetzung einer früheren Beobachtung, dass Chlorsilber durch Reiben in einer porzellanenen Reibschale dunkel wird, hat der Verf. ähnliche Zersetzungen durch kräftiges Reiben an anderen Stoffen erhalten. Es ist notwendig, recht wenig Substanz zu verwenden.

Natriumgoldchlorid (0·5 g) gab nach einer halben Stunde 9·2 Milligramm metallisches Gold nach dem Auflösen.

Quecksilberchlorid enthielt bald Chlorür, und färbte sich mit Ammoniak grau; Quecksilberchlorür wurde erst gelb, dann schwarz, das Oxychlorid $2\,HgO$, $HgCl^2$ wurde leicht schwarz, ebenso das Oxyd.

Platinchlorid und Platinsalmiak wurden schwarz.

Silbertartrat giebt in dünner Schicht bei jeder kräftigen Bewegung des Pistills einen schwarzen Strich; ähnlich verhält sich Silberkarbonat, -Citrat, -Oxalat, -Arseniat, -Salicylat, *o*-Phosphat.

Kaliumferricyanid giebt Ferrosalz. Wenn Papier damit getränkt und mit einem Glasstabe stark gerieben wird, so giebt das Papier nach dem Behandeln mit Ferrisalz den Weg des Glasstabes in blauer Farbe zu erkennen. Ähnliche Spuren konnten mit Goldchlorid, Platinchlorid, Platinsalmiak und den anderen oben genannten Salzen erhalten werden. *W. O.*

---

17. Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt von Cl. Winkler (Zeitschr. f. anorgan. Ch. **4**, 462—464. 1893). Um den Zweifel bezüglich der Bildung von basischem Kobaltchlorid bei seinen Atomgewichtsbestimmungen (**12**, 393) zu heben, hat der Verf. neutrales Silbersulfat mit Kobalt zur Umsetzung gebracht und das ausgeschiedene Silber gewogen. Die Resultate waren nach Anbringung einer Korrektion wegen Spuren (0·2 bis 0·5 mg) durchgegangenen Kobalts $Co = 59{\cdot}636$ und 59·616 für $Ag = 107{\cdot}66$, bestätigen also den vom Verf. früher erhaltenen Wert. *W. O.*

---

18. Zur weiteren Kenntnis des chemischen Verhaltens des Glases von F. Förster (Ber. **26**, 2915—2922. 1893). Säuren wirken auf Glas schwächer als Wasser, ziemlich unabhängig von ihrer Natur und Konzentration, ja bei steigender Konzentration meist etwas schwächer. Es ist also wohl nur das in ihnen enthaltene Wasser thätig.

Als bestes Glas erwies sich eines, dessen Zusammensetzung der von Stas angegebenen (je 6·3% Kalium- und Natriumoxyd, 10% Kalk und 77% Kieselsäure) nahe kam. *W. O.*

---

19. Über die relative Stärke oder „Avidität" schwacher Säuren von J. Shields (Phil. Mag. (5) **37**, 159—162. 1894). Aus seinen Versuchen über die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren berechnet der Verf. folgende relativen Affinitäten in Lösungen von 10 l, $HCl = 100$ gesetzt:

Chlorwasserstoff	100
Essigsäure	0·35
Biborsäure	0·0057
Cyanwasserstoffsäure	0·0026
Karbolsäure	0·0009
Kohlensäure	0·0009.

W. O.

---

20. Flüssige atmosphärische Luft von Dewar (Proc. Roy. Soc. Jan. 1893). Zur Handhabung von flüssigem Sauerstoff oder Wasserstoff in offenen Gefässen bedient sich der Verf. mit gutem Erfolg doppelwandiger Glasgefässe, deren Zwischenraum möglichst leer gepumpt ist; Versuche über die Verdampfungsgeschwindigkeit flüssigen Sauerstoffs ergaben, dass in solchen Gefässen die Wärmezufuhr fünfmal geringer ist, als wenn der Zwischenraum mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt ist. Der Verf. empfiehlt solche Gefässe dringend für kalorimetrische Versuche; das Vakuum lässt sich am bequemsten durch Sieden von Quecksilber unter vermindertem Druck herstellen; nach dem Verdrängen der Luft wird abgeschmolzen und das Quecksilber durch starkes Abkühlen in einem Ansatz gesammelt, der auch abgeschmolzen werden kann.

Die Wärmezufuhr durch solche Gefässe war für flüssigen Sauerstoff, dessen Siedepunkt bei $-180°$ liegt, ungefähr der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional.

Mit Hilfe eines Kühlers, in welchem Sauerstoff unter geringem Druck siedet, kann Luft ohne Druck verflüssigt werden; man erhält eine schwach blaue Flüssigkeit, welche bei $-190°$ siedet, wobei fast reiner Stickstoff entweicht, und schliesslich dunkler blau gefärbter reiner Sauerstoff zurückbleibt.

Das aus flüssigem Sauerstoff entweichende Gas ist in hohem Masse rein und trocken. Schwefel brennt indessen in solchem Gase fort, bedarf also des Wasserdampfes zum Verbrennen nicht, während dieser bei Kohlenoxyd nötig ist.

W. O.

---

21. Über Thermoketten aus Elektrolyten und unpolarisierbaren Elektroden von A. Gockel (Wied. Ann. **50**, 696—704. 1893). Es wurden Ketten mit Quecksilber und schwerlöslichen Salzen desselben, sowie aus löslichen Salzen mit dem gleichen Anion zusammengestellt, und zwar dienten Chlorür, Bromür, Jodür und Sulfat. Auch einige Versuche mit Silber und Chlorsilber wurden gemacht. Im allgemeinen war die thermoelektromotorische Kraft positiv und nahm mit steigender Verdünnung des löslichen Salzes zu. In verdünnteren Lösungen ist der Wert annähernd unabhängig vom Kation des löslichen Salzes, und beträgt für Kalomel in $^1/_{10}$-normalen Chloriden rund 0·0007, für Sulfate 0·00035. Die von Nernst aufgestellte Beziehung

$$\frac{\frac{d\pi_2}{dt} - \frac{d\pi_1}{dt}}{ln\,\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 0{\cdot}860 \times 10^{-4},$$

wo π die elektromotorische Kraft, μ die Konzentration ist, findet sich gleichfalls in grober Annäherung bestätigt, doch schwankt die Grösse 0·86 zwischen 0·4 und 1·2. Doch dürften die Abweichungen zum grössten Teil auf Versuchsfehlern beruhen.

W. O.

---

22. Zur Kenntnis des Parafuchsins von A. Miolati (Ber. **26**, 1788—1790. 1893). Um die Frage zu entscheiden, ob die Fuchsinsalze nach der Annahme von Rosenstiehl und v. Richter als Säureester tertiärer Alkohole aufgefasst werden können, hat der Verf. die Leitfähigkeit des salzsauren Salzes untersucht, und sie gleich 46·0 für $v = 100$ und 47·0 für $v = 400$ bei 20° gefunden. Diese Werte entsprechen denen, die für ein Salz zu erwarten sind, und widerlegen somit die fragliche Annahme.

Das zweisäurige Salz des *p*-Rosanilins ist hydrolytisch stark gespalten.

W. O.

---

23. Bestimmung des Wasserdampfdrucks über Eis zwischen 0° und —50° und über Wasser zwischen + 20° und — 13° von Julius Juhlin (Akademische Abhandlung, aus Bihg. till K. Svenska Vet. Akad. Handlg. **17**, Afd. I, Nr. 1, S. 1—72. Stockholm 1891. Schwedisch). Ein stark vergrösserndes Fernrohr, versehen mit Schrauben-Okularmikrometer (Ganghöhe 0·695 mm, Trommel 100teilig) wurde auf einem erschütterungsfreien Steinpfeiler in einer mit Sand gefüllten Kiste fest aufgestellt, in 1·9 m Abstand von seinem Objektiv die beiden gleichzeitig im Gesichtsfeld befindlichen Manometer, deren Höhendifferenzen mit Hilfe geeigneter Beleuchtung auf 0·3 Trommelteilstriche = 0·00023 mm genau abgelesen wurden. Die benutzten Thermometer wurden nach Pariser Normal korrigiert, die Längenangaben mit Hilfe des schwedischen Normalmeters der Stockholmer Akademie.

Im ersten Teil misst Verf. die Wasserdampfdruckdifferenz über Eis und überkühltem Wasser in einem Apparat, der im wesentlichen aus einem 16—17 mm weiten U-Rohr besteht, worin die beiden als Manometer fungierenden Quecksilber-

säulen kommunizieren. Die beiden oberen Enden des U-Rohres sind in passenden Biegungen weitergeführt und enthalten in ihren geschlossenen Enden, die in Kältemischungen eintauchbar sind, das Wasser, resp. Eis. Durch Auskochen vor dem Zuschmelzen war die Luft sorgfältig ausgetrieben. Die Kältemischung, aus Schnee oder geschabtem Eis und Kochsalz resp. krystall. Chlorcalcium, war sorgfältig isoliert und hielt während der Beobachtungszeit ihre Temperatur konstant. Eine Rollenübertragung ermöglichte das Rühren vom Beobachtungsort aus. Verf. findet, dass bei schnellem Gefrieren das Eis Einschlüsse von flüssigem Wasser zurückhält, die in der Nähe von 0° aufbrechen, was sich durch Rauhwerden der Eisoberfläche kundgiebt und die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt, indem das nachträglich frierende Wasser momentan sich auf 0° erwärmt. Die Nichtberücksichtigung dieser Erscheinung erklärt zum Teil die ungenaueren Werte Fischers (Wied. Ann. **28,** 400 1886).

Der zweite Teil enthält die Messung der Absolutwerte des Dampfdrucks über Wasser oder Eis in einem dem vorigen ähnlichen Apparate. Es ist jedoch nur ein Schenkel des U-Rohrs weitergeführt und enthält Wasser resp. Eis, während der andere nur unter dem der Zimmertemperatur entsprechenden Quecksilberdampfdruck steht. Um die Korrektion für die Differenz der *Hg*-Dampfdrucke zu bestimmen, ist in einem analogen Apparat, der ebenfalls auf dem Prinzip der „kalten Wände" basiert, diese Differenz ermittelt. Einer grösseren Tabelle sind folgende Werte entlehnt (t_1 Temperatur des Zimmers und der Wände des einen U-Rohrschenkels, t_2 die Temperatur der mit dem anderen Schenkel kommunizierenden „kalten Wand", d Druckdifferenz in mm *Hg*):

t_1	t_2	d
+ 19·5°	— 44·9°	0·017
+ 20·3	— 43·8	0·017
+ 13·2	— 39·8	0·009
+ 14·4	— 29·0	0·007
+ 15·0	— 17·0	0·005
+ 15·2	— 6·5	0·003
+ 15·2	— 0·96	0·001

Die Berechnungen der Messungen nach der Formel von R. Pictet und G. Cellerier ergeben in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen für die Tension

des Wasserdampfes	des Eisdampfes
$P = A\,10^{\frac{Bt + Ct^2 + Dt^3}{1 + \alpha t}}$	$p = a\,10^{\frac{bt + ct^2 + dt^3}{1 + \alpha t}}$
$A = + 4{\cdot}6184$	$a = + 4{\cdot}60243$
$B = + 10^{-2} \times 3{\cdot}126315$	$b = + 10^{-2} \times 3{\cdot}412959$
$C = + 10^{-6} \times 7{\cdot}72765$	$c = - 10^{-4} \times 1{\cdot}04511$
$D = - 10^{-6} \times 1{\cdot}05307$	$d = - 10^{-6} \times 2{\cdot}89603$

$$\alpha = 0{\cdot}003667458$$

mit dem wahrscheinlichen Fehler:

$\pm 0{\cdot}00816$ mm $\qquad\qquad \pm 0{\cdot}00272$

Eine Interpolationsformel für die Differenz der Dampfdrucke $P - p = bt + ct^2 + dt^3$ ergiebt für die Koëffizienten

$$b = - 0{\cdot}045875$$
$$c = - 0{\cdot}00384375$$
$$d = - 0{\cdot}000125$$

Der Unterschied der Derivaten nach der Temperatur von Eis- und Wasserdampf berechnet sich aus den Beobachtungen zu 0·0459, theoretisch aus der Kirchhoff-Clausiusschen Formel zu 0·0452, aus Fischers Beobachtungen zu 0·04763 bei 0°. Aus obigen Formeln berechnet Verf. ferner ein Maximum der Differenz $P-p$ bei $-15{\cdot}5°$.

Die Resultate der überaus sorgfältig berechneten und wertvollen Untersuchung werden in Tabelle XIII—XV zusammengefasst. XIII enthält die Wasserdampfdrucke von $-20{\cdot}9°$ bis $+20{\cdot}9°$, XIV die Eisdampfdrucke von $-50{\cdot}9°$ bis 0° für jedes $^1/_{10}°$. Tabelle XV möge hier folgen:

Unterschied zwischen der Tension des gesättigten Wasserdampfs über unterkühltem Wasser und über Eis (aus den Absolutwerten berechnet)

Temp. °C.	$P-p$ in mm	Temp. °C.	$P-p$ in mm	Temp. °C.	$P-p$ in mm
−20·5	0·197	−13·5	0·212	−6·5	0·160
−20	0·199	−13	0·212	−6	0·152
−19·5	0·202	−12·5	0·211	−5·5	0·144
−19	0·204	−12	0·209	−5	0·135
−18·5	0·206	−11·5	0·207	−4·5	0·126
−18	0·208	−11	0·204	−4	0·116
−17·5	0·210	−10·5	0·202	−3·5	0·105
−17	0·211	−10	0·198	−3	0·094
−16·5	0·213	−9·5	0·194	−2·5	0·083
−16	0·213	−9	0·189	−2	0·070
−15·5	0·214	−8·5	0·185	−1·5	0·057
−15	0·213	−8	0·179	−1	0·044
−14·5	0·213	−7·5	0·173	−0·5	0·029
−14	0·213	−7	0·166	−0	0·016

Die geringe Abweichung des Wertes $P-p$ bei 0° von O erklärt Verf. aus dem störenden Einfluss des oben erwähnten Phänomens, die Differenzmessungen ergaben völlige Gleichheit. *R. Abegg.*

---

24. Die elektrolytische Dissociation des Wassers von J. J. A. Wijs. Diese Arbeit enthält in ausführlicher Darstellung das, was dem Hauptinhalte nach schon in dieser Zeitschr. **11,** 492 und **12,** 514 zur Veröffentlichung kam. Der Endwert von $\sqrt{k}$ bei 25° C. ist $0{\cdot}12.10-6$. Neu hinzugefügt ist ein kritischer Überblick sämtlicher Publikationen, die über die Dissociation des Wassers erschienen sind. Es lässt sich dieser folgenderweise kurz zusammenfassen:

1. Ostwald, Zeitschr. **11,** 521. Aus der elektromotorischen Kraft der Gaskette. $EK = 0{\cdot}7-0{\cdot}75$ *V*. Ostwald berechnet $\sqrt{k} = 0{\cdot}9-0{\cdot}23.10-6$. Den Dissociationsgrad von Säure und Basis mit in Rechnung bringend findet Verf. $0{\cdot}74-0{\cdot}27.10-6$. (Im Original, wie in dieser Zeitschr. **11,** 514 steht irrtümlich $0{\cdot}93-0{\cdot}09.10-6$.) Die Temperatur, die nicht angegeben ist, hat einen grossen Einfluss auf das Resultat.

2. Arrhenius, **11,** 827. Shields fand, dass in $^1/_{10}$-n. Natriumacetatlösung 0·008% hydrolysiert ist. Hieraus berechnet Arrhenius $\sqrt{k} = 0{\cdot}1125.10-6$. Verf. meint, dass Shields' Zahl nur die Menge der *OH*-Ionen angiebt, aus welchen man, wegen des Fehlens von Dissociationskonstanten von Salz und Basis, nicht

die Menge der freien Basis berechnen kann. Es kann somit auch keine genaue Berechnung von $\sqrt{k}$ hierauf gegründet werden.

3. Bredig, Zeitschr. **11**, 830. Arrhenius hatte berechnet $\frac{K_3\text{ (Anilin)}}{k\text{ (Wasser)}} = 28500$. $K_3 = 11.10^{-9}$, also $\sqrt{k} = 0{\cdot}6.10^{-6}$. Verf. hält die Zahl 28500 für sehr unsicher. Die von Arrhenius berechnete Tabelle (Zeitschr. **5**, 20) zeigt eine Abhängigkeit der berechneten Werte $\frac{K_3}{k}$ von V. Die der Berechnung zu Grunde gelegten Zahlen sind, den jetzigen Daten nach, teilweise nicht mehr genau.

J. J. A. Wijs.

---

25. Über den Zustand der Materie beim kritischen Punkt von Angelo Battelli (Estratto d. Nuovo Cimento. Serie 3, Vol 33. 1893). Ramsay und Jamin haben die Vermutung ausgesprochen, dass bei der kritischen Temperatur kein vollkommener Übergang vom Flüssigkeits- in den Gaszustand stattfindet, sondern die Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit nur gleich werden, wodurch das Verschwinden des Meniskus veranlasst wird, und die Flüssigkeit in einer gleich dichten Dampfhülle schwebt. Im Gegensatz dazu wurden Cailletet und Colardeau (s. Ref. diese Zeitschr. **4**, 495) durch neue Versuche zu der Annahme bewogen, dass bei der kritischen Temperatur Dampf und Flüssigkeit verschiedene Dichte, jedoch die Fähigkeit haben, sich wechselseitig in allen Verhältnissen zu lösen. Verf. kann aus beiden Schlüssen nicht die von ihm beobachteten Erscheinungen erklären. Erwärmte er z. B. ein geschlossenes zum Teil mit Äther, zum Teil mit Ätherdampf gefülltes Röhrchen über die kritische Temperatur und kühlte vorsichtig ab, so erfolgte die Verdichtung zur Flüssigkeit nicht stets bei der gleichen Temperatur, sondern war abhängig von der Menge der in der Röhre befindlichen ursprünglichen Flüssigkeit, und zwar lag die Temperatur, bei der Verdichtung eintrat, um so niedriger, je mehr Flüssigkeit vorhanden war. Der Unterschied bezifferte sich in den angeführten Fällen auf einige Zehntel Grad.

Erwähnenswert ist ferner, dass bei der Wiederholung des Versuches von Cailletet und Colardeau mit Schwefelsäure und Äther in einem O-Rohr bemerkt wurde, dass der Höhenunterschied der beiden Niveaus der Schwefelsäure im Augenblicke, wo der Meniskus des Äthers verschwand, bei verschiedenen Versuchen beträchtlich verschieden war (0·1—0·8 mm) und auch die Temperaturdifferenz der beiden beobachteten Punkte (Verschwinden des Meniskus und Niveauausgleich) um einige Zehntel Grad schwankte. Es geschieht ja der Ausgleich der beiden Flüssigkeitsniveaus stets bei einer etwas höheren Temperatur, als dem Verschwinden des Meniskus entspricht, dies hängt jedoch hauptsächlich von der unvollkommenen Methode der Beobachtung ab.

Auch der Versuch mit Jod in Kohlensäure wurde in der Art wiederholt, dass zugleich ein mit reiner Kohlensäure gefülltes Röhrchen erhitzt wurde. Bis 36° blieb der obere Teil des ersten Röhrchens immer farblos, aber man konnte auch in dem zweiten Röhrchen bei scharfer Beobachtung einen schwachen Meniskus entdecken. Bei etwa 36° verbreitete sich die Färbung ziemlich schnell durch das ganze Röhrchen, und nun war auch der Meniskus der reinen Kohlensäure verschwunden.

Nach diesen Versuchen verwirft Verf. die bisherigen Annahmen, macht neue, mit denen er die Beobachtungen besser erklären zu können meint, und äussert sich zum Schluss folgendermassen:

Die kritische Temperatur ist die, bei welcher die Kohäsion zwischen den Flüssigkeitsteilchen (die aus mehreren Molekeln bestehen sollen) so vermindert ist, dass sie nicht mehr zusammenbleiben, sondern sich durch den ganzen ihnen gebotenen Raum zerstreuen.

Oberhalb der kritischen Temperatur beginnen die Flüssigkeitsteilchen zu verdampfen, d. h. sich in Moleküle gesättigten Dampfes zu spalten und mit Steigerung der Temperatur in immer höherem Masse.

Behält man die Benennung „kritischer Punkt" bei, so ist die Bestimmung des kritischen Punktes nach der optischen Methode nicht genau; denn der Meniskus verschwindet bei einer etwas höheren als der kritischen Temperatur und das Auftreten der Wirbelbewegung geschieht stets bei niedrigerer Temperatur und zwar mit wachsender Menge Flüssigkeit bei desto tieferer. *M. Le Blanc.*

---

26. Über die Isobaren von Dämpfen von Angelo Battelli (Estratto d. Nuovo Cimento Ser. 3, Vol. 34. 1893). Für Kohlensäure, Äthylen und Wasser werden auf Grund der vorhandenen Daten Isobaren gezeichnet und Betrachtungen darüber angestellt. *M. Le Blanc.*

---

27. Magnetische Karte der Schweiz von Angelo Battelli (Estratto d. Ann. d. Uffic. Centr. Meteorologica e Geodinamica. Vol. 16. 1893). Inklination, Deklination und horizontale Intensität werden für viele Orte der Schweiz angegeben. *M. Le Blanc.*

---

28. Der Einfluss des Magnetismus und mechanischer Wirkungen auf thermoelektrische Phänomene von Angelo Battelli. Teil I—III. (Estratto d. Atti d. R. Istituto Veneto d. sc., lett. e arti. Band 4, Ser. 7. 1892—1893.)

Teil I. Wirkung von Magnetismus und Zug auf den Thomson-Effekt. Von den bisher untersuchten Metallen unterwirft sich nur das Eisen nicht dem Gesetz, dass die Werte des Phänomens proportional der absoluten Temperatur sind. Tait erklärte dies dadurch, dass das Eisen nicht vollkommen rein erhalten werden könnte und schon die geringsten Spuren von Unreinheit eine wahrnehmbare Wirkung verursachten. Diese Erklärung erscheint jedoch im Hinblick auf das Verhalten der andern Metalle nicht gerade wahrscheinlich, und so wurde der Einfluss des Magnetismus und mechanischer Wirkung auf den Thomson-Effekt untersucht, in der Hoffnung, dadurch vielleicht zu einer bessern Erklärung zu gelangen.

Die transversale Magnetisierung übt keinen merkbaren Einfluss bei Eisen und Nickel aus, wenigstens, falls die Stärke des magnetischen Feldes 15000 Einheiten (ccm-g-sec.) nicht übersteigt.

Die longitudinale Magnetisierung — für ein Feld von nicht über 18000 Einheiten — übt ebenfalls keine Wirkung aus, ebensowenig der Zug (300 kg).

Teil II. Einfluss transversaler und longitudinaler Magnetisierung auf den Peltier-Effekt. Die transversale Magnetisierung vermehrt den Wert des Peltier-Effekts bei *Fe—Cu* derart, dass, wenn der Effekt bei obigem Paar negativ ist, er bei *Fe—Fe* (nicht magn. — magn.) positiv wird.

Den gleichen Einfluss hat die transversale Magnetisierung bei *Ni—Cu*; ist für dieses Paar der Peltier-Effekt positiv, so ist er für *Ni—Ni* (nicht magn. — magn.)

negativ. Die Wirkung der transversalen Magnetisierung auf Eisen (und wahrscheinlich auch Nickel) wächst zuerst proportional der Intensität des Feldes, bei geringen Intensitäten, beginnt dann langsamer zuzunehmen, um schliesslich konstant zu bleiben.

Die Wirkung der longitudinalen Magnetisierung ist etwa um das Doppelte grösser als die der transversalen.

Die longitudinale Magnetisierung wirkt beim Eisen stärker, wenn es rückständige Polarisation besitzt.

Teil III. Wirkung von Magnetismus und Zug auf die thermoelektomotorische Kraft. Mehrere einzelne Paare wurden zu thermoelektromotorischen Ketten zusammengesetzt, um grössere Wirkungen zu erzielen. Es ergab sich Folgendes: Das transversal magnetisierte Eisen ist thermoelektrisch positiv in Bezug auf nicht magnetisiertes Eisen; und die elektromotorische Kraft des von ihnen gebildeten Paares wächst zuerst proportional der Stärke des magnetischen Feldes, dann langsamer und bleibt schliesslich konstant.

Beim Paare *Fe—Fe* (magnet. longitudinal) geht die thermoelektromotorische Kraft vom nicht magnetisierten Eisen durch die heisse Lötstelle zum magnetisierten; sie ist grösser als im ersten Falle, zeigt aber als Funktion der Stärke des Magnetfeldes dasselbe Verhalten. Ferner zeigt sich bei diesem Paare die Erscheinung der Hysterese: die Werte der elektromotorischen Kraft für Felder von bestimmter Intensität sind kleiner, wenn die Intensität in wachsendem, als wenn sie in umgekehrtem Sinne sich ändert.

Transversal magnetisiertes Nickel, und in noch höherem Masse longitudinal magnetisiertes, werden gegenüber gewöhnlichem negativ elektrisch. Auch bei *Ni—Ni* (magn. long.) wurde, wenn auch weniger deutlich, Hysterese bemerkt.

Beim Paare *Fe—Fe* (gedehnt) geht die elektromotorische Kraft vom ersten durch die heisse Lötstelle zum zweiten. Sie wächst mit zunehmendem Gewicht, langsamer als dieses selbst und erreicht ein Maximum, kurz bevor der Draht die Elastizitätsgrenze überschreitet. Hysterese tritt gleichfalls auf.

Bei *Ni—Ni* (gedehnt) geht der Strom vom zweiten durch die heisse Lötstelle zum ersten; im übrigen ähnelt ihr Verhalten dem des Eisenpaares. Doch tritt Hysterese nicht auf. Wird beim Zug die Elastizitätsgrenze überschritten, so treten Komplikationen ein. *M. Le Blanc.*

---

29. Über die Dampfspannung von Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff von G. Guglielmo (Rendic. Vol. 1, 2. Semester 1892). Die Bestimmungen wurden bei 0° und 20° im Vakuum durchgeführt. Ist H die Dampfspannung des Schwefelkohlenstoffs, h die einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so ergab sich, dass $\frac{h}{H}$ proportional der in 100 Teilen der Lösung enthaltenen Menge Schwefel (bis 20%) und unabhängig von der Temperatur ist. Unter der Annahme, dass für den gelösten Stoff die Gasgesetze gültig seien, berechnet sich das Molekulargewicht des Schwefels zu S_8 für verdünnte Lösungen.

Mit Phosphor in Schwefelkohlenstoff wurden einige Versuche bei 0° angestellt. Als Molekulargewicht wurde P_4 gefunden.

Gleiche Werte hat Beckmann (diese Zeitschr. **5**, 76) für Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit seiner Siedemethode erhalten. *M. Le Blanc.*

Über das Potential des Wasserstoffs und einiger Metalle.

Von

Bernhard Neumann.

(Mit 7 Textfiguren.)

Inhalt:

I. Reduktion von Metallsalzlösungen durch Wasserstoff . . . . . Seite 193—197
II. Das Potential zwischen Wasserstoff und Säuren . . . . . Seite 197—206
III. Das Potential zwischen Metallen und ihren Salzlösungen . . . . . Seite 207—224
IV. Übt das Anion auf das Potential von Metallen in ihren Salzlösungen einen Einfluss aus? Seite 224—226
V. Absolute Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln . . . . . Seite 226—230

I.

Reduktion von Metallsalzlösungen durch Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass Metallsalzlösungen mit gasförmigem Wasserstoff zusammengebracht auch bei längerem Stehen sich gegenseitig unbeeinflusst lassen, dass sich aber aus Kupfer-, Silber- und einigen andern Metallsalzlösungen sofort die betreffenden Metalle abscheiden, sobald der Wasserstoff mit einer in die Flüssigkeit gesenkten Platinplatte, welche mit Platinschwarz überzogen ist, in Berührung gebracht wird.

Durch Herrn Prof. Ostwald wurde ich auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht und von ihm veranlasst hierüber einige Versuche anzustellen.

Vor einigen Jahren hat Cooke[1]) einiges „über die reduzierende Wirkung von Wasserstoff bei Gegenwart von Platin“ veröffentlicht. Er untersuchte Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und die Nitrate einiger Metalle. Seine Versuchsanordnung bestand darin, dass er in ein 30 bis 40 cm langes und 15 mm weites, unten offen, oben geschlossenes Rohr einen Platinstreifen, von der Länge und inneren Weite des Rohres, einsetzte und denselben elektrolytisch mit Platinschwarz überzog. Er füllte dann das Rohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und verdrängte hierauf dieselbe durch Einleiten von gewöhnlichem Wasserstoff oder durch elektrolytische Entwickelung von solchem. Die reduzierende „Kraft“ des

[1]) Chem. News, Vol. 58, 103. 1888.

Wasserstoffs wurde durch Ablesen der Steighöhe der Flüssigkeitssäule im Rohre bemessen. Diese Messmethode ist jedenfalls unzuverlässig. Das Platinblech braucht eine bestimmte Zeit, um sich mit Wasserstoff zu sättigen, und während dieser Zeit der Absorption vermindert sich das Volumen des Wasserstoffs im Rohre und die Flüssigkeitssäule steigt. Vielleicht verbraucht auch der in den Flüssigkeiten stets vorhandene Sauerstoff einen Teil des Wasserstoffes und giebt dadurch zu derselben Erscheinung Anlass. Ein von mir angestellter Versuch mit ausgekochtem destilliertem Wasser ergab auch ein Steigen im Rohre. Cooke untersuchte nun ferner die Nitrate von Platin, Quecksilber, Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel und Wismut und erhielt bei Silber- und Kupfernitrat am Platinblech eine metallische Abscheidung von Silber und Kupfer. Diese Versuche mit den Nitraten habe ich wiederholt und hieran weitere mit anderen Salzen verschiedener Metalle angeschlossen. Hierbei ergab sich, dass Wasserstoff nicht alle Metalle aus ihren Salzlösungen zu verdrängen vermag, sondern nur eine bestimmte Anzahl derselben. Als die beste Form der Versuchsanordnung hat sich die folgende herausgestellt. Ein ungefähr 15 cm langes Glasrohr, mit einer lichten Weite von etwas über 1 cm, wird 3—4 cm von dem einen Ende knieförmig gebogen, das andere Ende zugeschmolzen. In dieses Rohr wird ein platiniertes Platinblech von 1×10 cm Fläche derart eingesetzt, dass es in der Vertikalebene steht, wenn bei liegender Stellung des Rohres der gebogene Schenkel nach abwärts geneigt ist. Man füllt nun das Rohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, stellt dieses mit dem offenen Ende in ein Gefäss mit derselben Flüssigkeit und verdrängt durch Einleiten oder Entwickeln von Wasserstoff so viel derselben aus dem Rohre, dass bei liegender Stellung das Blech mit der untern Hälfte in der Flüssigkeit, mit der andern im Wasserstoff steht. Das Rohr wird dann einfach unter der Flüssigkeit verschlossen und aus derselben herausgehoben.

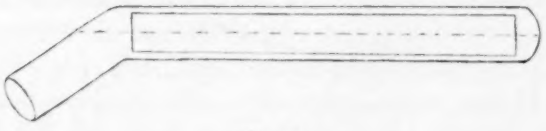


Fig. 1.

Zweckmässig sättigt man zuvor das Platinblech mit Wasserstoff, durch längeres Stehen im Wasserstoffgas oder durch Elektrolyse. Bei den Salzlösungen, welche sich zersetzen lassen, erscheint in einiger Zeit die Metallabscheidung am Blech, und zwar die ersten Spuren meist an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Gas. Die Abscheidungen sind in der

Regel sofort an ihrer Farbe zu erkennen, sie wurden aber jedesmal noch auf chemischem Wege nachgewiesen. Kocht man das Blech zunächst mit Säuren, dann mit Wasser aus, so ist es für weitere Versuche wieder gebrauchsfähig.

Es wurden die Salzlösungen von Gold, Silber, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut, Palladium, Quecksilber, Zink, Blei, Thallium, Kadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Magnesium, Aluminium und Zinn in der eben beschriebenen Weise der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Dabei sind bei den einzelnen Metallen folgende Lösungen angewandt und folgende Resultate erzielt worden:

Kupfer: Sulfat, Nitrat, Acetat, Citrat, Athylsulfat, Formiat und Kupriammonsulfat. Sämtliche ergaben die charakteristische rote Kupferabscheidung. Dagegen war bei Kupferchlorid und Trichloracetat eine Abscheidung nicht zu erzielen, was jedenfalls dadurch zu erklären ist, dass sich das ausscheidende Kupfer sofort nach der Gleichung: $CuCl_2 + Cu = 2CuCl$ in Kupferchlorür verwandelt und somit nicht zur metallischen Ausscheidung gelangen kann.

Zink: Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat, Zinkoxyd in Kalilauge. Bei keiner dieser Lösungen wurde eine Metallabscheidung wahrgenommen.

Blei: Acetat, basisches Acetat, Nitrat, Bleioxyd in Natronlauge, Bleichlorid in warmem Wasser, Jodblei in Jodkalium, Sulfat in Kalilauge, Jodid in Ammoniumchlorid. Eine Abscheidung von Metall fand nicht statt, wohl aber bildeten sich öfter Häute von basischen Salzen.

Silber: Nitrat, Sulfat, Acetat, Chlorid in Ammoniak gaben alle einen grauen Metallüberzug, oft auch eine Abscheidung in kleinen glänzenden Krystallen.

Gold: Chlorgold und Chlorgoldnatrium zeigten sehr bald einen gelbbraunen metallischen Überzug am Blech.

Eisen: Sulfat, Chlorür und Chlorid liessen sich nicht zur Zersetzung bringen.

Thallium: Sulfat, Nitrat, Hydroxyd und Karbonat verhielten sich ebenso.

Mangan: Sulfat, Nitrat, Chlorid und Kaliumpermanganat. Während die ersten keine Veränderung erleiden, entfärbt sich letzteres und scheidet braune Flocken von Manganhydroxyd ab.

Kobalt: Sulfat, Nitrat, Chlorid, Acetat, Kaliumkobaltnitrat, Kobaltammoniumoxalat, Kobaltoxyd in Ammoniak. Letzteres ergab eine grünliche Abscheidung, aber ebensowenig wie die andern Salze eine metallische.

Nickel: Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat, Nickelammonsulfat verhielten sich wie die entsprechenden Kobaltsalze.

Aluminium: Sulfat, Chlorid, basisches Acetat, Alaun gaben keinerlei Abscheidung.

Magnesium: Sulfat, Nitrat, Chlorid und Acetat liessen sich ebenfalls nicht zersetzen.

Quecksilber: Nitrat und Sulfat ergaben einen grauen Überzug von feinen Quecksilberkügelchen, das Chlorid ein Gemenge von metallischem Quecksilber und Kalomel.

Kadmium: Sulfat, Chlorid, Tartrat, Nitrat, Acetat, Kaliumkadmiumjodid und Kadmiumoxyd in Ammoniak liessen keine Spur einer Metallabscheidung erkennen.

Zinn: Stannochlorid (mit Salzsäure), Stannichlorid, Natriumstannat, Ammoniumstannichlorid wurden ebenfalls nicht zersetzt.

Antimon: Chlorür, Fluorür, weinsaures Antimonylkalium zersetzten sich unter Ausscheidung eines silbergrauen Überzuges am Blech.

Arsen: Chlorür in Salzsäure, Arsenige Säure, Arsentrisulfid in Ammoniak. In diesen Lösungen findet unzweifelhaft eine Abscheidung von Metall statt, dasselbe tritt aber sofort mit dem Wasserstoff zu Arsenwasserstoff zusammen, welcher auch thatsächlich nachgewiesen wurde.

Wismut: Nitrat mit Zusatz von Salpetersäure, Jodid in Kaliumjodid. Am Blech erhielt man einen tiefschwarzen Überzug.

Palladium: Palladiumchlorwasserstoffsäure und Chlorür ergaben eine schwarze Metallabscheidung.

Der Wasserstoff verdrängt also Gold, Palladium, Silber, Quecksilber, Kupfer, Antimon, Wismut und Arsen aus ihren Salzlösungen, während die Lösungen von Blei, Nickel, Kobalt, Eisen, Thallium, Kadmium, Zinn, Zink, Aluminium, Magnesium, Mangan durch denselben nicht zersetzt werden konnten.

Diese Erscheinung erklärt sich, wie folgt[1]). Die sogenannte „katalytische Kraft" des Platins besteht darin, dass das Platinschwarz gasförmigen Wasserstoff begierig aufnimmt.

Der aufgenommene Wasserstoff löst sich oder legiert sich mit der Substanz der Elektroden und erhält hierdurch die Möglichkeit und Fähigkeit in Ionen überzugehen, was gasförmiger oder in Wasser gelöster nicht vermag. Bringt man die mit Wasserstoff beladene oder legierte katalytische Substanz in eine Salzlösung, so kann man dieselbe, da ihre Substanz weder an den Elektrolyt etwas abgiebt, noch mit demselben eine Verbindung eingeht, als reine Wasserstoffelektrode betrach-

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie. 2. Aufl. II. Elektrochemie.

ten. Diese Elektrode schickt, wie eine Metallelektrode, Ionen in die Lösung, entzieht den vorhandenen Metallionen die dazu nötigen Elektrizitätsmengen und scheidet jene in neutralem metallischem Zustande ab. Das Platin wirkt hier wie ein Schmiermittel an einer Maschine, es hilft dem gasförmigen Wasserstoff über die zwischenliegende Steigung hinweg und ermöglicht den Übergang in das niedrigere Intensitätsniveau. Da nun der Wasserstoff im Platin in Ionen überzugehen und andere Metalle aus ihrer Lösung zu verdrängen vermag, so muss er, als Metall gedacht, auch dem Voltaschen Gesetze gehorchen und in der „Spannungsreihe" der Metalle Platz finden. Daraus folgt, dass diejenigen Metalle, welche der Wasserstoff nicht aus ihren Lösungen auszuscheiden vermag, umgekehrt diesen aus seinen Salzlösungen, das sind Säuren, verdrängen müssen. Diese Thatsache ist auch an einer Menge dieser Metalle bekannt, es sind diejenigen, welche sich, wie man sagt, unter Wasserstoffentwickelung in Säuren lösen.

II.

Das Potential zwischen Wasserstoff und Säuren.

Aus dem eben Dargelegten ergiebt sich, dass zwischen dem Wasserstoff und der Salzlösung ein Potentialunterschied bestehen muss. Der Wert einer Potentialdifferenz ist nun aber nach den Anschauungen von Nernst[1]) bestimmt durch die Formel

$$\pi = \frac{RT}{n^{\epsilon}\varepsilon}\left(ln\,\frac{P}{p} - 1\right),$$

worin $\frac{RT}{n^{\epsilon}\varepsilon}$ eine Konstante, P den Lösungsdruck des Metalles, p den osmotischen Gegendruck der Metallionen der Lösung vorstellt. Im wesentlichen hängt also die Potentialdifferenz vom Verhältnis des Lösungsdruckes zu dem osmotischen Gegendrucke ab. Macht man nun in einer Kette vom Typus der Daniell'schen die osmotischen Drucke einander gleich, so rührt der Potentialunterschied dann in der Hauptsache vom Verhältnisse der beiden Lösungsdrucke der Metalle her. Man hat also

$$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0}\left(ln\,\frac{P_1}{p} - ln\,\frac{P_2}{p}\right) = \frac{RT}{2\varepsilon}\,ln\,\frac{P_1}{P_2}.$$

Bei den Metallen hat der Lösungsdruck stets einen ganz bestimmten Wert, was bei Wasserstoff nicht immer der Fall ist. Unter erhöhtem

[1]) Diese Zeitschr. 4, 150. 1889.

Drucke nimmt nämlich die Wasserstoffmenge zu, welche von der Elektrode aufgenommen wird, es wächst somit auch der Lösungsdruck des Wasserstoffs. Seine Stellung in der Spannungsreihe kann also schwanken, je nach dem Drucke, unter welchem er steht. Theoretisch kann man also durch grossen Druck Metalle ausscheiden[1]), welche sonst Wasserstoff verdrängen; umgekehrt kann jedes Metall bei möglichst kleinem Drucke aus Säuren Wasserstoff entwickeln, beides aber kann nur mit Hilfe von Platin geschehen. Es ist also nötig, sich bei Messungen auf einen bestimmten Druck zu beziehen; am bequemsten wählt man Atmosphärendruck.

Um nun etwas über das Potential des Wasserstoffs zu erfahren, wurde derselbe mit andern Metallen in den entsprechenden Elektrolyten zu Ketten verbunden und die elektromotorische Kraft der letzteren gemessen. Die Versuchsanordnung, die Messmethode und die erforderlichen Apparate waren folgende. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah nach der Kompensationsmethode von Poggendorff, wobei das verwandte Galvanometer oder Elektrometer als Nullinstrument dient, d. h. man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine veränderliche entgegen und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben, die Kompensation ergiebt sich am Elektrometer als Ruhepunkt.

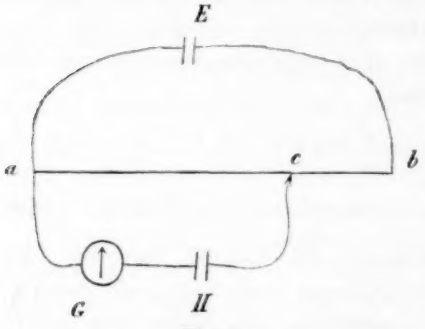


Fig. 2.

In nebenstehendem Schema ist E das „Arbeitselement", dessen elektromotorische Kraft grösser sein muss als die des zu messenden Elementes π, welches mit einem Elektrometer G verbunden ist. E ist durch den Widerstand ab geschlossen; durch Verschieben des Kontaktes c auf dem Brückendraht erreicht man eine Stelle, wo der Ausschlag im Elektrometer null wird, E verhält sich dann zu π, wie ac zu ab.

An Stelle des Brückendrahtes wurde ein sogenannter Dekadenrheostat von 1000 Ohm angewandt, dessen Widerstände sich aus $9 \times 100 + 10 \times 10$ Ohm zusammensetzten. Als Arbeitselement diente ein Leclanché, dessen elektromotorische Kraft bei nicht zu konzentrierter

[1]) Cailletet, Compt. rend. **68**, 395. 1889. — Nernst und Tammann, Diese Zeitschr. **9**, 1. 1892.

Lösung nur sehr geringen Schwankungen unterworfen ist. Um sich aber die Umrechnung von 1·26 Volt auf 1 Volt zu ersparen, wurde dasselbe gegen einen Hilfswiderstand aus Manganindraht so lange variiert, bis die Klemmspannung desselben genau ein Volt betrug. Als Normalelemente dienten mehrere Ein-Volt-Elemente aus *Hg, HgCl, ZnCl*[2], amalg. *Zn,* nach der Angabe von Prof. Ostwald[1]), welche mit anderen Ein-Volt-Elementen und mit Clark-Elementen öfter verglichen, kaum Schwankungen bis 0·001 Volt zeigten. Die Messungen wurden an einem Lippmannschen Kapillarelektrometer vorgenommen, und zwar an einem

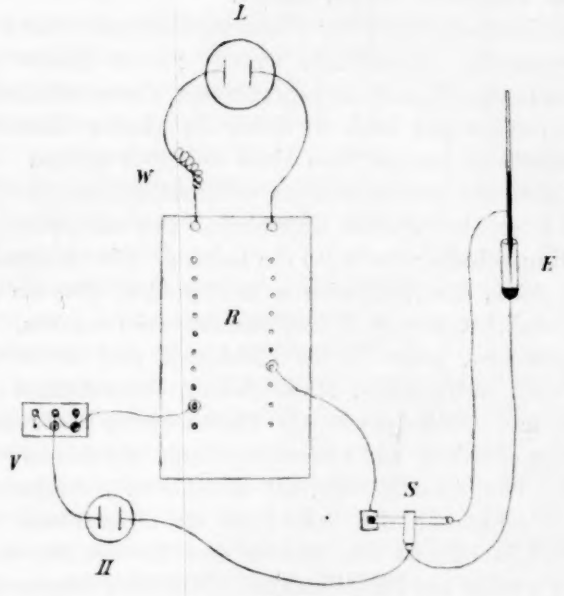


Fig. 3.

L = Leclanché, *W* = Hilfswiderstand, *R* = Dekadenrheostat, *V* = Ein-Volt-Element, *E* = Elektrometer, *S* = Stromschlüssel, π = Das zu messende Potential.

solchen von der einfachen ursprünglichen Form mit der kegelförmigen Kapillare[2]). Durch ein Mikroskop, welches im Okular eine Teilung enthielt, wurde der Quecksilbermeniskus beobachtet. Das Elektrometer diente als Nullinstrument und um die kleinen noch übrig bleibenden Reste zwischen null und 0·01 Volt zu messen. Die Empfindlichkeit betrug für 0·01 Volt 30 Skalenteile, also für 0.001 Volt drei Skalenteile, so dass Bruchteile eines Millivolts bequem geschätzt werden konnten.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 406. 1887. — Hand- und Hilfsbuch S. 233.

[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. **1**, 406. 1887. — Hand- und Hilfsbuch S. 247.

Vor Beginn der Messungen wurde jedesmal die Konstanz des Arbeitselementes untersucht, nötigenfalls der Hilfswiderstand entsprechend reguliert, und ebenso wurde jedesmal die Empfindlichkeit des Elektrometers für 0·01 Volt festgestellt durch Stöpseln am Widerstandskasten.

Das Schema der Gesamtschaltung giebt Figur 3 wieder. Durch den Schlüssel S war das Elektrometer in sich geschlossen, durch einen Druck auf den Knopf desselben wurde das Elektrometer mit dem übrigen Stromkreise in Verbindung gebracht, und der noch nicht kompensierte Strom ging durch dasselbe, was an der Bewegung des Quecksilbermeniskus wahrgenommen werden konnte.

Als vorteilhafteste Form der Wasserstoffelektroden hat sich die folgende herausgestellt. Platinbleche von 1×5 cm Fläche wurden an einen 4—5 cm langen Platindraht angeschweisst, dieser mit einem längeren Kupferdraht verlötet und beide so durch ein dünnes Glasrohr gesteckt, dass das Platinblech fast auf dem Ende desselben aufsass. Dort wurde Glas und Platindraht mit Schmelzglas verschmolzen und das Rohr einige Centimeter hinter diesem Ende umgebogen. Der am andern Ende hervorragende Kupferdraht vermittelte die Leitung. Die Hauptschwierigkeit bestand nun darin, die Elektroden so herzustellen, dass sie gegenseitig keine oder möglichst geringe Potentialunterschiede ergaben. Um diesen Zweck zu erreichen, habe ich die Elektroden erst im Gebläse ausgeglüht, dann mit Natronlauge, Schwefelsäure, Salpetersäure ausgekocht, abgewaschen und elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen, bis sie sammetschwarz aussahen, und schliesslich einige Stunden in Wasser ausgekocht. Der Platinüberzug wird um so schöner, je langsamer er entsteht, d. h. je schwächer man den Strom zur Abscheidung des Platins wählt, andernfalls blättert die Schicht nach kurzer Zeit ab. In derselben Weise wurden aus Palladiumblech Elektroden hergestellt und dieselben mit Palladiumschwarz überzogen. Eine oder mehrere solcher Elektroden wurden in ein weites, oben geschlossenes Rohr eingesetzt, welches seinerseits in einem grösseren Gefässe stand. In dem inneren Cylinder befand sich noch der Schenkel eines U-förmig gebogenen dünnen Glasrohres, welcher bis an das obere Ende reichte. Gab man in das äussere Gefäss den zu untersuchenden Elektrolyt, so stieg die Flüssigkeit auch innen, und zwar um ebensoviel wie aussen. Man setzte nun so viel zu, bis die Elektroden mit dem unteren Ende in die Flüssigkeit tauchten. Durch Saugen an dem äusseren Schenkel des U-Rohres brachte man die Flüssigkeit im Innern zum Steigen, bis dieselbe den ganzen Raum erfüllte, worauf man das Saugrohr verschloss (Figur 4). Hierauf wurde gasförmiger Wasserstoff von unten her eingeleitet und

so viel von der Flüssigkeit verdrängt, bis die Elektroden wieder mit dem untersten Teile in der Flüssigkeit standen.

Bevor man jedoch zur Messung schreiten konnte, musste die Sättigung des Bleches mit Wasserstoff abgewartet werden. Dieser Zustand ist erreicht, wenn ein Steigen der Flüssigkeitssäule nicht mehr wahrgenommen wird. Mit der eben beschriebenen Anordnung, bei welcher nur ein Teil der Elektrode in die Flüssigkeit taucht, der andere demnach nur von einer Flüssigkeitshaut umgeben ist, habe ich bessere Resultate erzielt, als mit Anordnungen, bei denen die gesättigte Elektrode nach Belieben ganz in die Flüssigkeit oder in den Gasraum gebracht werden konnte. Zunächst wurden nun die Platinelektroden mit Wasserstoff beladen und gegeneinander geschaltet.

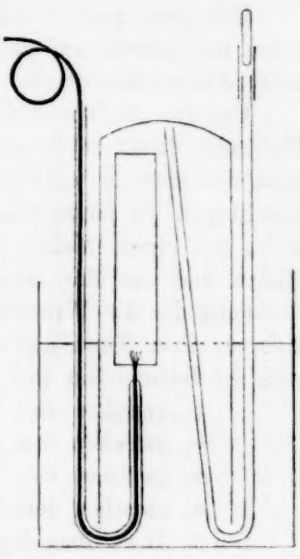


Fig. 4.

Die Theorie verlangt, dass unter gleichen Umständen zwei solche Elektroden, welche unter gleichen Druckverhältnissen stehen, auch bezüglich der galvanischen Übertragung gleich sind. Dies gilt ebenso für die Palladiumelektroden, überhaupt für jede Elektrode, welche aus Material besteht, welches weder mit Wasserstoff reagiert, noch Ionen an den Elektrolyt abgiebt. Beständen zwischen zwei solchen Elektroden Potentialdifferenzen, so würde, wenn sie zu einer Kette geschlossen werden, ein Strom entstehen, welcher an der einen Elektrode Wasserstoff entwickelt, an der andern welchen verbraucht. Dadurch entstehen Druckunterschiede, welche Arbeit leisten können, bis sie sich ausgeglichen haben; sodann würde der Strom neuen Wasserstoff übertragen. Es entstände also ein perpetuum mobile zweiter Art, was unmöglich ist.

Die mit Wasserstoff beladenen Platinelektroden ergaben unter sich eine Potentialdifferenz von 0·0004—0·0008 Volt, die Palladiumelektroden im Maximum 0·001 Volt. Beide Arten gegeneinander geschalten zeigten Unterschiede von 0·001 Volt im Maximum, also nicht grössere als die einzelnen Elektroden unter sich. Hierdurch wird ersichtlich, dass sich auch praktisch die von der Theorie verlangte Unabhängigkeit des Wasserstoffwertes vom Metall der Elektrode erreichen lässt. Demnach müssen ältere Versuche, welche verschiedene Werte für Wasserstoff auf Palladium und Wasserstoff auf Platin, gegen

ein Metall in seiner Salzlösung gemessen, ergeben haben, einen Fehler enthalten.

Hält man nach Sättigung der Elektroden das Flüssigkeitsniveau innen und aussen auf gleicher Höhe, so steht der Wasserstoff genau unter Atmosphärendruck.

Um nun die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und seinem Elektrolyt direkt zu messen, giebt es bis jetzt nur einen Weg, dieser lässt sich aber in dem Falle, wo Wasserstoff die Elektrode bildet, nicht einschlagen. Es bleibt also nur übrig, den Wasserstoff in seinem Elektrolyt mit einem Metall in seiner Salzlösung zu einer Kette zu verbinden und aus der Summe der Potentialdifferenzen durch einfache Rechnung die des Wasserstoffs zu ermitteln. Die gemessene Potentialdifferenz einer Kette aus zwei Metallen und zwei Elektrolyten ist aber stets die Summe von vier verschiedenen Differenzen, nämlich:

π_1 zwischen dem Metall A und dem Elektrolyt a,
π_2 zwischen dem Elektrolyt a und dem Elektrolyt b,
π_3 zwischen dem Elektrolyt b und dem Metall B,
π_4 zwischen dem Metall B und dem Metall A.

Durch Anwendung äquimolekularer Lösungen lässt sich π_2 in den Grenzen einiger Millivolts halten[1]), auch π_4 ist in den meisten Fällen gleich null, oder beträgt, wie sich aus der elektrothermischen Wirkung berechnet[2]), auch nur wenige Millivolts. Vernachlässigt man vorläufig beide, so bleibt für die elektromotorische Kraft nur noch die Summe der Potentialdifferenzen π_1 und π_3 übrig. Kennt man eine von beiden, so lässt sich auch die andere bestimmen. Nun beträgt nach den Untersuchungen von Ostwald[3]) und Paschen[4]) die nach der Methode der Oberflächenspannung gefundene Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Salzsäure oder Chlorkalium im Mittel 0·560 V.; mit Hilfe derselben lassen sich also alle Ketten berechnen. Eine solche „Quecksilberelektrode" stellt man nach Prof. Ostwald[5]) so her, dass man in einer weithalsigen Flasche den Boden mit Quecksilber übergiesst, dieses mit Kalomel überschüttet und die Flasche mit Normalchlorkaliumlösung auffüllt. Durch ein etwas Quecksilber enthaltendes Glasrohr mit einem eingeschmolzenen Platindraht wird die metallische Leitung, durch ein Glasrohr mit Schlauch und Glasspitze die des Elektrolyten nach aussen

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. **4**, 155. 1889. — Planck, Wied. Ann. **40**, 561.
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 919.
[3]) Diese Zeitschr. **1**, 583. 1887.
[4]) Wied. Ann. **41**, 42. 1890.
[5]) Lehrb. der allgem. Chem. (2. Aufl.) II, 945 und Hand- und Hilfsbuch S. 258.

vermittelt (Figur 5). Zweckmässig steckt man durch den Stopfen noch einen dicken Glasstab. Durch Einschieben desselben kann man die Lösung aus der Spitze herausdrängen. Diese Operation wurde nach jedem Versuche vorgenommen, um etwa hinein diffundierte Spuren des andern Elektrolyten sofort zu entfernen. Solche Elektroden wurden mehrere hergestellt und dieselben unter sich und mit anderen im hiesigen Laboratorium befindlichen häufig verglichen, wobei sich meist nur Differenzen von einem Bruchteile eines Millivolt ergaben.

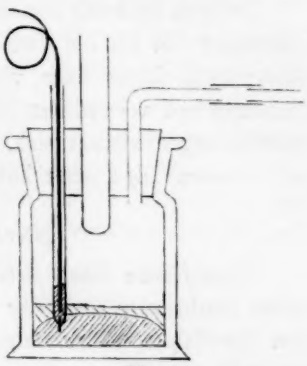


Fig. 5.

Stellte man die in der eben beschriebenen Weise hergestellten Elektroden mit solchen des Wasserstoffs zusammen, so ergeben sich folgende Werte.

Normal Salzsäure.

$$Hg\ KCl\ —\ HCl\ H_{Pt}^{1}) = 0{\cdot}310 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt.}$$

Hierbei war H_{Pt} Anode. Sättigte man die Elektrode mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff und verdrängte durch diesen die Flüssigkeit aus dem Rohre, so entstand ein Überdruck, welcher sich als höherer Wert der elektromotorischen Kraft zu erkennen gab. Dieser Überdruck nahm aber in ganz kurzer Zeit ab, der Wert fiel bis auf 0·310 V. und blieb da konstant.

Hieraus geht hervor, dass es ganz gleichgültig für die elektromotorische Kraft ist, ob der Wasserstoff als gewöhnlicher gasförmiger oder als elektrolytisch entwickelter mit dem Platin zusammengebracht wird

$$Hg\ KCl\ —\ HCl\ H_{Pd} = 0{\cdot}311 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt.}$$

Normal Schwefelsäure.

$$Hg\ KCl\ —\ H_2SO_4\ H_{Pt} = 0{\cdot}321 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt}$$
$$Kg\ KCl\ —\ H_2SO_4\ H_{Pd} = 0{\cdot}322 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt.}$$

Eine frisch mit elektrolytischem Wasserstoff bedeckte Platinplatte ergab infolge des Überdruckes zunächst 0·350. Der Wert sank in kurzer Zeit und blieb auf 0·321 stehen. Dasselbe wiederholte sich bei den Versuchen mit Palladium.

---

[1]) Diese Bezeichnungsweise für Wasserstoff auf Platin oder Palladium wird im folgenden Teile immer gebraucht werden.

Normal Essigsäure.

$$Hg\ KCl\ —\ CH_3COOH\ H_{Pt} = 0{\cdot}411 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt}$$
$$Hg\ KCl\ —\ CH_3COOH\ H_{Pd} = 0{\cdot}411 \pm 0{\cdot}001 \text{ Volt}.$$

Bei den schwach dissociierten Säuren stellt sich der konstante Wert langsamer ein als bei den stark dissociierten, Salzsäure und Schwefelsäure; auch fingen nach vier Tagen die Werte an zu sinken, d. h. der Lösungsdruck vermindert sich, oder praktisch gesprochen, der Wasserstoffüberzug erschöpft sich. Die Werte der starken Säuren waren auch am sechsten Tage noch konstant.

Normal Salpetersäure.

Diese Säure lässt sich nicht als Elektrolyt verwenden. Es treten sofort Reaktionen auf, der Wasserstoff der Elektrode wird zur Reduktion der Salpetersäure aufgebraucht, die elektromotorische Kraft nimmt beständig ab. Dies geht so weit, dass der Wasserstoff, welcher erst gegen Quecksilber Anode ist, bald Kathode wird, und schliesslich entsteht eine Potentialdifferenz, welche der von reinem Platin gegen Quecksilber nahe kommt.

Normal Phosphorsäure.

$$Hg\ KCl\ —\ H_3PO_4\ H_{Pt} = 0{\cdot}355 \text{ Volt}$$
$$Hg\ KCl\ —\ H_3PO_4\ H_{Pd} = 0{\cdot}355 \text{ Volt}.$$

Hierbei machen sich dieselben bei den vorhergehenden Elektrolyten beobachteten Erscheinungen geltend.

Da die Aufnahmefähigkeit von Platin und Palladium für Wasserstoff sehr verschieden ist, so wird sich namentlich für Platin praktisch eine Grenze finden, über welche hinaus die Elektroden nicht verkleinert werden dürfen. Ein Versuch ergab, dass Elektroden von $1 \times 1{,}5$ cm Fläche bei Palladium dieselben Werte ergaben wie grössere, Platin dagegen zeigte schwankende und bald sinkende Werte.

Dass Platten mit elektrolytischem Wasserstoff beladen anfangs höhere Werte geben, erklärt sich dadurch, dass bei der elektrolytischen Beladung leicht Übersättigungszustände eintreten, weil, wie Ostwald[1]) anschaulich gemacht hat, die Ausscheidung von Wasserstoffgas an einer Elektrode, an welche Wasserstoffionen ihre positive Ladung abgeben, kein notwendiger Vorgang ist. Es werden also Messungen, bei denen die Beladung elektrolytisch erfolgt ist, allgemein höhere Werte geben als die Metalle in der Gaskette. So erhielt Beetz[2]) für H_{Pt} in der

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 985.
[2]) Wied. Ann. **5**, 1 und **10**, 362.

Gaskette 0·88 Volt, während polarisiertes Platin 0·65—0·70 Volt (gegen *Zn*) zeigte. Doch hat Thoma[1]) nachgewiesen, dass Palladium, bei Übersättigung durch Elektrolyse mit Wasserstoff, denselben bei Unterbrechung des Stromes bis auf eine bestimmte Menge sehr schnell verliert. Diese Menge entspricht dem Atmosphärendruck und bleibt beliebig lange in dem Metalle, wenn die Fortführung des Wasserstoffs verhindert wird. Das ist es, was sich auch durch meine Versuche bestätigt. Die höheren Werte der mit elektrolytischem Wasserstoff beladenen Elektroden entsprechen also keinen Gleichgewichtszuständen.

Die erhaltenen Zahlen bestätigen die von der Theorie verlangte Einflusslosigkeit des Elektrodenmetalls. Frühere Versuche von Beetz[2]) ergaben als elektromotorische Kraft zwischen

$$Zn\ ZnSO_4 - H_2SO_4\ H_{Pt} = 0{\cdot}88 \text{ Volt}$$
$$Zn\ ZnSO_4 - H_2SO_4\ H_{Pd} = 0{\cdot}76 \text{ Volt.}$$

Eine von beiden Zahlen kann demnach nicht richtig sein. Bei der grossen Absorptionsfähigkeit des Palladiums spricht die Wahrscheinlichkeit mehr für die Richtigkeit dieser Zahl. Aus der von mir für Wasserstoff in Schwefelsäure und später für Zink in Zinksulfat gefundenen Zahlen erhält man

$$H_{Pt}\ H_2SO_4 - ZnSO_4\ Zn = 0{\cdot}763 \text{ Volt}$$
$$H_{Pd}\ H_2SO_4 - ZnSO_4\ Zn = 0{\cdot}762 \text{ Volt.}$$

Hiernach ist die Zahl von 0·760 thatsächlich als die richtige anzusehen.

Betrachtet man noch einmal die vorher angeführte Formel

$$\pi = \frac{RT}{n^e \varepsilon}\left(ln\,\frac{P}{p} - 1\right),$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $n^e\varepsilon$ die mit den n-wertigen Ionen wandernde Elektrizitätsmenge, P den Lösungsdruck, p den osmotischen Gegendruck der Metallionen vorstellt, so sieht man, dass Veränderungen der elektromotorischen Kraft in der Hauptsache nur durch Variation des osmotischen Druckes gegen den Lösungsdruck oder umgekehrt hervorgebracht werden können. Was nun bei den Metallen nicht gut möglich ist, nämlich den Lösungsdruck zu ändern, ist im Falle des Wasserstoffs möglich; doch gehören ziemlich bedeutende Drucke dazu, um eine einigermassen erhebliche Veränderung der elektromotorischen Kraft zu erzielen. Wie man sich durch Rechnung leicht überzeugt, würde eine Druckerhöhung, von einer Atmosphäre auf zehn nur eine Potentialvergrösserung von 0·058 Volt hervorbringen. Versuche

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 69. 1889.
[2]) Wied. Ann. l. c.

werden daher in dieser Richtung nicht angestellt, wohl aber in der andern. Zunächst muss man sich die Frage beantworten, woher stammen die Abweichungen der bei den Säuren erhaltenen Werte voneinander, man hat doch äquivalente Lösungen verwendet. Die Antwort ist, dass nicht die Konzentration der Molekeln, sondern die Anzahl der dissociierten Molekeln den osmotischen Druck bedingt. Die Anzahl der letzten beträgt nun bei Salzsäure 90 %, bei Schwefelsäure 60 %, bei Phosphorsäure 8 % und bei Essigsäure 1 %. Aus einem Dissociationsunterschiede von 90 zu 60 % berechnet sich eine Potentialdifferenz von 0·0102 Volt, während gefunden wurde (0·321—0·310) 0·011 Volt. Drängt man also im Elektrolyt die Dissociation zurück, verringert also die Anzahl der Ionen, so muss die elektromotorische Kraft steigen. Folgendes Beispiel bestätigt dies.

In normaler Essigsäure wurde $^1/_2$ Molekulargewicht essigsaures Natrium aufgelöst. Nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts wirkt dieser Zusatz so, dass durch die Vermehrung der Acetionen sich die Menge der Wasserstoffionen entsprechend vermindern muss. Es ergab sich:

$$Hg\ KCl\ —\ H_{Pt}\ \text{in}\ CH_3COOH = 0{\cdot}411.$$
$$Hg\ KCl\ —\ H_{Pt}\ \text{in}\ CH_3COOH + {}^1/_2 CH_3COONa = 0{\cdot}535$$
$$Hg\ KCl\ —\ H_{Pt}\ \text{in}\ CH_3COOH + {}^1/_1 CH_3COONa = 0{\cdot}552.$$

Wird der osmotische Druck der Ionen gleich null, so müsste die Potentialdifferenz unendlich gross werden [1]), was praktisch nicht eintritt, da das Wasser mit leitenden Stoffen stets verunreinigt ist. Eine Normal-Borsäurelösung, welche fast keine Wasserstoffionen enthält, ergab gegen Quecksilber eine Potentialdifferenz von 0·550 Volt. Betrachtet man das Wasser als eine Lösung von Wasserstoff- und Hydroxylionen, so entspricht die Konzentration derselben nach den Leitfähigkeitsergebnissen von Kohlrausch nur einer 5×10^{-7} normalen Säure. Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$\pi = 0{\cdot}0002\ T(=293) \log 5 \times 10^6\ \text{V.} = 0{\cdot}392\ \text{V.}$$

eine Potentialerhöhung um 0·392 V., das ist gegen Quecksilber 0·700 V. Thatsächlich wurde aber bei gewöhnlichem destilliertem Wasser nur annähernd derselbe Wert gefunden wie bei der Borsäure, was auf Unreinigkeit im Wassers zurückzuführen ist.

---

[1]) Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337.

III.

Das Potential zwischen Metallen und ihren Salzlösungen.

Nach der vorher angegebenen Methode, ebenfalls mit dem Kapillarelektrometer, habe ich noch die elektromotorischen Kräfte von zwanzig Metallen gegen ihre Salzlösungen gemessen, da die bisherigen Angaben zum Teil sehr voneinander abweichen, zum Teil auf Verhältnisse bezogen sind, die sich nicht miteinander vergleichen lassen.

Die Messungen sind auf die Quecksilberkalomelelektrode = 0·560 V. bezogen. Die Elektrolyte sind, wo nicht anders angegeben, sämtlich Normallösungen, sie enthalten ein Äquivalentgewicht des Salzes im Liter. Zwischen die Elektrolyte wurde eine Normallösung eines indifferenten Elektrolyten eingeschaltet, um die Diffusion sowie etwa entstehende Niederschläge an den Grenzschichten der Elektrolyte zu verhindern. Dass dies geschehen kann, ohne Einfluss auf die Werte, geht aus den Darlegungen Ostwalds[1]) hervor und ist bei den Oxydations- und Reduktionsketten von Bancroft[2]) praktisch erprobt.

Das Gefäss zur Aufnahme von Elektrolyt und Metallelektrode war ein 5 cm hohes, $1^1/_2$—2 cm weites Glasgefäss mit einem seitlichen nach unten gebogenen Glasrohransatz. Dieses wurde luftdicht verschlossen durch einen Stopfen, durch welchen die Elektrode festgehalten wurde. Hierdurch werden die Niveauunterschiede zwischen den Elektrolyten unschädlich gemacht, welche als sogenannte Konvektionsströme[3]) Störungen verursachen können. Sind Quecksilber und Amalgame die Elektroden, so wird die metallische Verbindung in der bei der Quecksilberchlorkaliumelektrode beschriebenen Weise hergestellt. Die andere Seite der Kette wurde von einem eben solchen Gläschen gebildet, in welches die Glasspitze der Quecksilberelektrode hineinragte und welches mit Chlorkaliumlösung gefüllt war. Durch öfteres Wechseln dieser Lösung schützt man den Inhalt der Elektrode vor Verunreinigung. Die Zusammenstellung hatte folgende Form (S. Fig. 6 u. 7).

Ehe ich zu den Messungen selbst überging, musste ich mir die Frage vorlegen: Auf welchen Umstand sind wohl die grossen Abweichungen der von verschiedenen Forschern gefundenen Zahlenwerte zurückzuführen? Diese Frage lässt sich mit Hilfe der neueren Anschauungen zum Teil beantworten. Da die Potentialdifferenz zwischen einem

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 845.
[2]) Diese Zeitschr. **10**, 317.
[3]) Wiedemann, Elektrochemie (2. Aufl.) I, 728.

Metall und einem Elektrolyt im wesentlichen durch das Verhältnis der Lösungstension des Metalles zu dem osmotischen Gegendruck seiner Ionen bestimmt ist, so lässt sich übersehen, dass sich zunächst beim Elektrolyt die Verhältnisse ändern müssen, je nach der Flüssigkeit, welche als Elektrolyt benutzt wird. So zeigen z. B. die „Spannungsreihen" von Poggendorff[1]) eine verschiedene Reihenfolge der Metalle, je nachdem dieselben in Schwefelsäure, Chlornatrium- oder Cyankaliumlösung gemessen sind. Bestimmte und vergleichbare Werte lassen sich

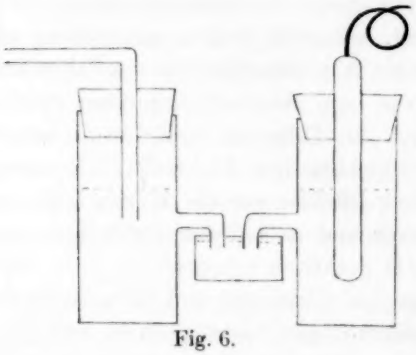


Fig. 6.

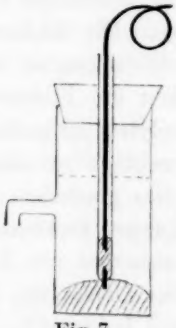


Fig. 7.

nur dann erwarten, wenn die Ionen des Metalls als Kationen im Elektrolyt enthalten sind. Fehlen solche Metallionen, so müsste die Potentialdifferenz unendlich gross werden; dieser Fall tritt aber nicht ein. Es gehen nämlich, wie Warburg[2]) bewiesen hat, durch den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeiten stets kleine Mengen des Elektrodenmetalls in Lösung. Bei stark lufthaltigen kann diese Menge so gross werden, dass sie analytisch nachweisbar wird. Ostwald[3]) hat aber gezeigt, dass schon viel kleinere Mengen, als durch Analyse nachgewiesen werden können, genügen, um eine Potentialdifferenz von der Grösse herzustellen, wie sie das Metall gewöhnlich zeigt. Es gelten daher für Säuren nahezu dieselben Beziehungen wie für Salzlösungen. Da aber in solchen Elektrolyten wie Säuren die Entstehung von Metallionen nur immer von Zufälligkeiten abhängt, so hat man gar keinen Anhaltspunkt über deren Konzentration und somit über den osmotischen Druck derselben. Es muss deshalb am zweckmässigsten erscheinen als Elektrolyt die Salzlösung des Metalles, und zwar in bestimmter Konzentration zu verwen-

[1]) Pog. Ann. **70**, 70. 1847.
[2]) Wied. Ann. **38**, 321.
[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 855.

den. Erst dann hat man es mit bestimmt definierbaren Verhältnissen zu thun, und die gefundene elektromotorische Kraft lässt sich zur Berechnung verwenden. Die nachstehenden Messungen sind deshalb auf die Konzentration eines Äquivalentgewichtes des Salzes im Liter bezogen, soweit es die Löslichkeit desselben erlaubt.

Da die elektromotorische Kraft auch von dem Lösungsdrucke des Metalls abhängt, so muss auch dieser einer Betrachtung unterzogen werden. Die Wirkung eines Metalles hängt nun allein von seiner Oberfläche ab. Wie stellt man daher reine Metalle und brauchbare Oberflächen her? Metalle mit einer Oxydschicht, wie sie sich bei den meisten derselben beim Liegen an der Luft bildet, verhalten sich negativ gegen reine Metalle[1]). Ebenso ist von Hankel[2]) und anderen Physikern erwiesen, dass sich zwei Elektroden aus demselben Metalle in derselben Flüssigkeit elektromotorisch verschieden gegeneinander verhalten, je nachdem eine Veränderung ihrer Molekularstruktur durch Dehnen, Hämmern, Umschmelzen, Walzen, Feilen, Putzen mit Schmirgel stattgefunden hat. Der beste Weg zur Darstellung guter Oberflächen ist die Elektrolyse. Dieselbe vereinigt beides, sowohl die Gewinnung von reinem Metall, als auch die Herstellung brauchbarer Oberflächen. Solche galvanische Niederschläge, gleichgültig ob sie auf dem eignen oder einem anderen Metalle erzeugt sind, können gegeneinander keine Potentialdifferenzen geben, wovon sich de Villemontée[3]) überzeugt hat. Eine weitere Frage, wie dick solche Schichten von Metall wenigstens sein müssen, um die elektromotorische Stellung des reinen Metalls zu geben, ist bereits von A. Oberbeck[4]) beantwortet worden. Die obere Grenze der Dicke ist etwa zehnmal grösser als die sonstigen molekularen Dimensionen (10^{-8} cm). Eine solche Stärke der Schicht wird mit jedem Strome erreicht. Je dicker natürlich die Schicht ist, desto länger bleibt das Potential einer solchen Platte konstant. Nebenbei wird auch durch freiwillige Auflösung die Schicht etwas dünner. Reine Metalle erhält man auch, wenn man elektrolytische Niederschläge in Stangen oder Streifenform bringt und deren Oberfläche dann noch mechanisch reinigt. Auch Amalgame und amalgamierte Metalle geben brauchbare Oberflächen. Die Anwendung derselben erscheint im ersten Augenblicke etwas bedenklich zu sein, denn es ist nicht anzunehmen, dass ein Gemisch aus zwei Metallen die elektromotorische Stellung gerade des einen geben wird.

---

[1]) Wiedemann, Elektr. I, 723.
[2]) Wiedemann, Elektr. I, 696. 724. 737.
[3]) Journ. de Phys. **9**, 65. 1890. [4]) Wied. Ann. **31**, 336. 1887.

Quecksilber bildet aber in dieser Beziehung eine Ausnahme. Lindeck[1]) hat gezeigt, dass positivere Metalle beim Auflösen in Quecksilber die Stellung des letzteren nach der positiven Seite hin verschieben. Einige dieser Amalgame erreichen sogar die Stellung des aufgelösten Metalls. Diese Erscheinung wird erklärlich durch die Betrachtung[2]), dass bei der Berührung von Amalgam und Elektrolyt zunächst das positive im Quecksilber gelöste Metall, infolge seines Bestrebens in Ionen überzugehen, die Oberfläche des Amalgams verlässt. Da die Legierung flüssig ist, wird durch Diffusion aus dem Innern der Verlust immer wieder ersetzt, so dass der sich bildende Zustand dem einer reinen Metalloberfläche entspricht. Einige Amalgame erreichen eine solche Annäherung an die Stellung der Metalle, dass die Differenz zwischen beiden in die Grenzen der Versuchsfehler fällt, andre zeigen erhebliche Abweichungen. Die Annahme, dass amalgamiertes Zink positiver sei als reines, ist schon wegen der Nichtexistenz eines perpetuum mobile unhaltbar. Robb[3]) hat aber auch den Beweis erbracht, dass bei säurefreier Zinksulfatlösung Amalgam und Metall denselben Wert geben. Es tritt jedoch eine Änderung ein, sobald eine Spur Säure zugegen ist, die elektromotorische Kraft des Zinkes wird kleiner, während das Amalgam denselben Wert beibehält. Letzteres ist also nur scheinbar positiver. Für die Gruppe der „wasserzersetzenden" Metalle sind die Amalgame besonders brauchbar. Diese sind durch Elektrolyse nur schwer abzuscheiden, sind aber leicht als Amalgam zu erhalten. Andrerseits lassen die Amalgame infolge der Gleichförmigkeit und Glätte ihrer Oberfläche bei der Polarisation mit Wasserstoff eine ganz erhebliche Übersättigung zustande kommen, wie das aus den Messungen von Streintz[4]) und Le Blanc[5]) hervorgeht. Die Amalgame hemmen also die Wasserstoffentwickelung, während die Tendenz der gelösten Metalle zur chemischen Reaktion fortdauert.

Die Darstellung der Amalgame auf elektrolytischem Wege geschah in der Weise, dass ein kleiner Porzellantiegel mit Quecksilber in einen grösseren, welcher die zu zersetzende Lösung enthielt, eingesetzt wurde. Verband man das Quecksilber mit dem Zinkpol, den Elektrolyt mit dem Kohlenpol einer Batterie, so begann sofort die Bildung des Amalgams. Das Quecksilber war in der von Brandenburg[6]) beschriebenen Weise gereinigt.

[1]) Wied. Ann. **35**, 301.
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 907.
[3]) Wied. Ann. **20**, 798. 1883. [4]) Wied. Ann. **33**, 365. 1888.
[5]) Diese Zeitschr. **5**, 476. 1890. [6]) Diese Zeitschr. **11**, 556.

Es folgen jetzt die Messungen selbst. Die Werte sind auf die Quecksilber-Chlorkalium-Elektroden bezogen. Die folgende Schreibweise

$$Hg\,KCl - ZnSO_4\,Zn$$

soll andeuten, dass stets das rechtsstehende Metall Anode, das links befindliche Kathode ist. Die Werte sind „wahre" Volts.

Kupfer.

Kupferblech wurde mechanisch geputzt oder nach dem Glühen mit Methylalkohol reduziert (*A*), letzteres auch elektrolytisch verkupfert (*B*). Ferner kam Amalgam (*C*) und amalgamiertes Kupfer (*D*) zur Verwendung. Dabei ergab Kupfer in

	A	*B*	*C*	*D*
$CuSO_4$ normal	0·025	0·025	0·025	0·025
$Cu(NO_3)_2$ „	0·055	0·055	0·055	0·056
$Cu(C_2H_3O_2)_2$ gesättigt	0·020	0·021	0·020	0·020

$$Cu\;CuSO_4 - KCl\;Hg = 0{\cdot}025.$$

Die absoluten Potentiale sind demnach:

$$Cu\;CuSO_4 = -0{\cdot}585$$
$$Cu\;Cu(NO_3)_2 = -0{\cdot}615$$
$$Cu\;Cu(C_2H_3O_2)_2 = -0{\cdot}580.$$

Man rechnet das Potential vom Metall zum Elektrolyt, setzt das Potential des Metalles also gleich null; der Elektrolyt ist dann z. B. gegen Zink positiv. In diesem Sinne ist das Plus- und Minuszeichen zu verstehen.

Kupferchlorid liess sich nicht als Elektrolyt verwenden, weil sich die Elektrode sofort mit Kupferchlorür überzog, nach der Gleichung:

$$CuCl_2 + Cu = 2\,CuCl.$$

Zink.

Reines Zink wurde in Stangen gegossen, auch elektrolytisch überzogen (*A*), ausserdem wurden noch elektrolytisch erhaltenes Amalgam (*B*) und amalgamiertes Zink (*C*) untersucht. Die erhaltenen Werte sind für Zink in

	A	*B*	*C*
$ZnSO_4$ normal	1·084	1·084	1·084
$ZnCl_2$ „	1·060	1·063	1·063
$Zn(NO_3)_2$ „	1·033	1·034	1·033
$Zn(C_2H_3O_2)_2$ „	1·077	1·081	1·082

Bei Zinkchlorid und Acetat wurde das basische Salz durch wenig Säure wieder in Lösung gebracht, die überschüssige Säure mit Zink-

karbonat gesättigt. Da trotzdem vielleicht noch eine Spur freie Säure übrig geblieben ist, so sind, nach dem vorher erörtertem Verhalten der Amalgame, die mit diesem erhaltenen Werte als die richtigeren anzusehen.

$$HgKCl - ZnSO_4Zn = 1084.$$

Daraus folgt:

$Zn\ ZnSO_4$	+ 0·524
$Zn\ ZnCl_2$	+ 0·503
$Zn\ Zn(NO_3)_2$	+ 0·473
$Zn\ Zn(C_2H_3O_2)_2$	+ 0·522.

Blei.

Um reines Blei zu bekommen wurde Blei elektrolytisch abgeschieden und das Metall unter Cyankalium geschmolzen (*A*). Andererseits wurde eine Bleiacetatlösung mit dünnen Bleiblättern einige Stunden digeriert, durch Salzsäure etwa vorhandenes Silber und Kupfer abgeschieden und die filtrierte Lösung in verdünnte Schwefelsäure gegeben. Das ausgeschiedene Bleisulfat wurde mit Cyankalium reduziert und das so gewonnene Metall in Streifen geschnitten (*B*). Ebenso kamen Amalgam (*C*) und amalgamierte Bleistreifen (*D*) zur Verwendung. Für Blei wurden erhalten in

	A	*B*	*C*	*D*
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ normal	0·481	0·481	0·476	0·476
$Pb(NO_3)_2$ „	0·445	0·445	0·438	0·439
$PbCl_2$ gesättigt	0·465	0·465	0·458	0·458

Bei Bleinitrat überzieht sich die Elektrode sofort mit einer grauen Schicht, wodurch Unregelmässigkeiten verursacht werden. Fast alle andern Nitrate verhalten sich ebenso. Die Werte des Amalgams sind bei Blei um 0·005—0·006 Volt tiefer als die des Metalles. Es ist mir auch durch konzentriertes Amalgam nicht gelungen und ebensowenig durch die amalgamierten Streifen den Wert des reinen Metalles zu erreichen.

$$Hg.KCl - Pb(C_3H_3O_2)_2Pb = 0{\cdot}481.$$

Hieraus ergiebt sich

$Pb\ Pb(C_2H_3O_2)_2$	= — 0·079
$Pb\ Pb(NO_3)_2$	= — 0·115
$Pb\ PbCl_2$	= — 0·095.

Silber.

Die Elektroden bestanden aus reinem Draht oder Blech (*A*), welches auch elektrolytisch überzogen wurde mit Silber aus Silbernitrat (*B*),

oder mit der weissen Silberschicht aus einer Cyansilber-Cyankaliumlösung (*C*). Von Amalgam wurde abgesehen, da von Lindeck[1]) gezeigt worden ist, dass sich Silberamalgam wie reines Quecksilber verhält. Wahrscheinlich zeigen alle Metalle, welche „edler" sind wie Quecksilber, dies Verhalten. Silber ergab in

	A	*B*	*C*
$AgNO_3$ normal	0·496	0·495	0·495
Ag_2SO_4 gesättigt	0·415	0·414	0·414
$Ag(C_2H_3O_2)$ „	0·431	0·432	0·431

Die Werte bleiben konstant, so lange nicht durch Diffusion unlösliche Niederschläge entstehen.

$$Ag\,AgNO_3 - KCl\,Hg = 0{\cdot}495.$$

Die absoluten Potentiale sind demnach:

$$Ag\;AgNO_3 = -1{\cdot}055$$
$$Ag\;Ag_2SO_4 = -0{\cdot}974$$
$$Ag\;(C_2H_3O_3) = -0{\cdot}991.$$

Gold.

Reiner Golddraht, auch ein mit elektrolytisch niedergeschlagenem Golde überzogenes Goldblech wurde verwandt und ergab

$$Au\,AuCl_3 - HgKCl = 0{\cdot}796\;\;0{\cdot}796,$$

also beträgt $Au\,AuCl_3 = -1{\cdot}356$.

Nach Hampe[2]) ist nun der Elektrolyt hier keine normal dissociierte Salzlösung, sondern er enthält hydrolytisch abgespaltene Salzsäure. Möglicherweise ist aber das käufliche Chlorgold nicht Chlorgold, $AuCl_3$, sondern Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, bei welcher sich sekundär erst Goldionen abspalten.

Platin.

Die Elektroden kamen, in der später beschriebenen Weise hergestellt, mit Platinschwarz überzogen zur Verwendung. Der Elektrolyt war eine Lösung von sogenanntem Platinchlorid, d. h. eine Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6, dieselbe ergab

$$Pt\;H_2PtCl_6 - KCl\;Hg = 0{\cdot}580$$

oder

$$Pt\;H_2PtCl_6 = -1{\cdot}140.$$

Dieser Wert ist mit den Werten anderer Salze nicht direkt vergleichbar, da man über die Konzentration der Platinionen, welche auch erst sekundär abgespalten werden, nichts weiss.

[1]) Wied. Ann. **35**, 311.

[2]) Chemiker-Zeitung 1887, S. 54.

Kadmium.

Kadmium wurde ebenso wie Blei elektrolytisch abgeschieden und im Wasserstoffstrome geschmolzen, der erhaltene Metallkuchen breitgehämmert und in Streifen geschnitten (*A*). Auch wurden solche Streifen amalgamiert (*C*) und Amalgam elektrolytisch so weit konzentriert, bis es dickflüssig wurde (*D*). Die erhaltenen Resultate sind für Kadmium in

	A	*B*	*C*	*D*
$CdSO_4$ normal	0·722	0·722	0·680	0·670
$Cd(NO_3)_2$ „	0·682	0·682		
$CdCl_2$ „	0·734	0·734		

Auch bei Kadmium konnte ich mit Amalgam nicht den Wert des reinen Metalles erreichen. Diese Thatsache ist bei diesem Metalle auch von Lindeck[1]) und von Gaugain[2]) bereits beobachtet. Die Differenz zwischen Amalgam und Metall beträgt hier 0·040—0·050 Volt.

$$Hg\,KCl - CdSO_4\,Cd = 0{\cdot}722.$$

Daraus ergeben sich als absolute Werte

$$Cd\;CdSO_4 = +0{\cdot}162$$
$$Cd\;CdCl_2 = +0{\cdot}174$$
$$Cd\;Cd(NO_3)_2 = +0{\cdot}122.$$

Kobalt.

Das Metall, als elektrolytisch gefällt bezogen, wurde noch mit einer elektrolytischen Schicht überzogen und zwar aus ammoniakalischem Kobaltammonchlorid, oder aus Chlorid und Sulfat unter Zusatz von Borsäure. Letztere erzeugt einen harten, weissen, glänzenden Überzug, der allerdings bei zu grosser Dicke leicht absprang. Es wurde auch Amalgam hergestellt, ebenso wurde versucht Kobaltstangen mit Quecksilber einzureiben. Letzteres haftete aber nicht an den Stangen, es wurde deshalb Quecksilber elektrolytisch auf denselben niedergeschlagen. Brauchbare Resultate lieferten jedoch nur die elektrolytischen Niederschläge von metallischem Kobalt. Diese sind für

$$Hg\;KCl - CoSO_4 \quad Co = 0{\cdot}541$$
$$Hg\;KCl - CoCl_2 \quad Co = 0{\cdot}545$$
$$Hg\;KCl - Co(C_2H_3O_2)_2 \quad Co = 0{\cdot}556$$
$$Hg\;KCl - Co(NO_3)_2 \quad Co = 0{\cdot}480.$$

Wurde die Nitratlösung mit Harnstoff versetzt, um die Entstehung von salpetriger Säure zu verhindern, so war der erhaltene Wert 0·482.

---

[1]) Wied. Ann. **35**, 311.

[2]) Compt. rend. **42**, 430. 1856.

Der Versuch mit der mit Quecksilber bedeckten Elektrode ergab in Sulfat 0·470, der mit Amalgam erhaltene Wert war noch kleiner. Ich rieb deshalb einige Stangen mit Natriumamalgam ein, dieses haftete zwar, gab aber beim Messen zunächst einen zu hohen Wert, welcher sofort sank und schliesslich auch auf 0·470 stehen blieb.

Besondere Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dass man mit wirklich nickelfreien Salzen arbeitet. Die Absolutwerte sind:

$Co\ CoSO_4$	$= -0{\cdot}019$
$Co\ Co(NO_3)_2$	$= -0{\cdot}078$
$Co\ CoCl_2$	$= -0{\cdot}015$
$Co\ Co(C_2H_3O_2)_2$	$= -0{\cdot}004.$

Nickel.

Es ist ganz besonders schwer, hiervon eine brauchbare Elektrode herzustellen. Einigermassen gute Resultate ergaben nur Elektroden mit einem blanken Überzuge aus Nickelchlorid mit Borsäure und solche, welche, wie folgt, hergestellt waren. Ein blankes Nickelblech oder ein Stab wurde mit einer elektrolytischen Schicht überzogen, diese mit Quecksilber eingerieben und hierauf eine zweite elektrolytisch aus Chlorid mit Borsäure oder aus Nickelammonchlorid hergestellt. Amalgam wurde konzentriert, bis es dickflüssig wurde, ohne dass es auch nur annähernd den Wert des Metalles erreicht hätte. Die erhaltenen Zahlen sind

$Hg\ KCl - NiSO_4\ Ni$	$= 0{\cdot}538$
$Hg\ KCl - NiCl_2\ Ni$	$= 0{\cdot}540$
$Hg\ KCl - Ni(NO_3)_2\ Ni$	$= 0{\cdot}500.$

Hieraus ergiebt sich

$Ni\ NiSO_4$	$= -0{\cdot}022$
$Ni\ NiCl_2$	$= -0{\cdot}020$
$Ni\ Ni(NO_3)_2$	$= -0{\cdot}060.$

Die verwendeten Salze waren kobaltfrei.

Magnesium.

Das Metall wurde als Draht oder Blech benutzt. Da beim Einsenken des Metalles in den Elektrolyt sofort eine Wasserstoffentwickelung eintritt, wurde versucht Amalgam zu verwenden. Mit der mir zu Gebote stehenden Batterie von vier Chromsäureelementen konnte ich aber nur eine Konzentration desselben erreichen, welche in Magnesiumchlorid eine Potentialdifferenz von 1·150, also über 0·600 tiefer als die des reinen Metalls ergab. Durch Lösen von Magnesiumpulver in heissem Quecksilber resultierte ein festes Amalgam, welches sich an der Luft sofort oxydierte und Wasser stürmisch zersetzte. Die mit dem Metall

erhaltenen, ziemlich schwankenden Werte sind im Mittel

$$\begin{aligned} Hg\ KCl\ —\ MgSO_4 \quad & Mg \quad = 1{\cdot}799 \\ Hg\ KCl\ —\ MgCl_2 \quad & Mg \quad = 1{\cdot}791 \\ Hg\ KCl\ —\ Mg(NO_3)_2 \quad & Mg \quad = 1{\cdot}620 \\ Hg\ KCl\ —\ Mg(C_2H_3O_2)_2 \quad & Mg \quad = 1{\cdot}800. \end{aligned}$$

Davon sind die absoluten Potentiale:

$$\begin{aligned} Mg\ MgSO_4 \quad & = +1{\cdot}239 \\ Mg\ MgCl_2 \quad & = +1{\cdot}231 \\ Mg\ Mg(NO_3)_2 \quad & = +1{\cdot}060 \\ Mg\ Mg(C_2H_3O_2)_2 \quad & = +1{\cdot}240. \end{aligned}$$

Quecksilber.

Das Metall war nach der vorher angegebenen Methode gereinigt und ergab

$$\begin{aligned} Hg \text{ gesättigtes } Hg_2SO_4\ —\ KCl\ Hg \quad & = 0{\cdot}420 \\ Hg \quad \text{„} \quad HgNO_3\ —\ KCl\ Hg \quad & = 0{\cdot}468, \end{aligned}$$

daraus folgt

$$\begin{aligned} Hg\ Hg_2SO_4 \quad & = -0{\cdot}980 \\ Hg\ HgNO_3 \quad & = -1{\cdot}028. \end{aligned}$$

Quecksilberchlorid liess sich als Elektrolyt aus demselben Grunde nicht verwenden, wie Kupferchlorid; die Elektrode überzog sich sofort mit einer Schicht von Quecksilberchlorür.

Eisen.

Die Elektroden bestanden aus blanken Stäben, auch elektrolytisch überzogen, und aus Bündeln von Blumendraht. Versuche mit Amalgam ergaben ähnliche Verhältnisse wie Kobalt. Die erhaltenen Werte sind:

$$\begin{aligned} Hg\ KCl\ —\ FeCl_2\ Fe \quad & = 0{\cdot}647 \\ Hg\ KCl\ —\ FeSO_4\ Fe \quad & = 0{\cdot}653. \end{aligned}$$

Umgerechnet ergiebt sich:

$$\begin{aligned} Fe\ FeSO_4 \quad & = +0{\cdot}093 \\ Fe\ FeCl_2 \quad & = +0{\cdot}087. \end{aligned}$$

Nebenbei habe ich auch die Kette

$$HgKCl\ —\ FeCl_3\ Fe = 0{\cdot}468$$

gemessen. Aus der gefundenen Zahl lässt sich nun direkt nichts brauchbares entnehmen. Beim Lösen von Eisenchlorid ($FeCl_3$) bilden sich sicher zuerst dreiwertige Eisen- ($Fe^{\cdots}$) und einwertige Chlorionen ($3\,Cl'$), hieraus entsteht aber durch Hydrolyse Ferrihydroxyd ($Fe(OH)_3$), was kolloïd gelöst bleibt, und freie Salzsäure. Die Zahl ist also zur Berechnung ungeeignet.

Mangan.

Metall, wie auch elektrolytische Überzüge ergaben sehr schwankende Werte. Bessere Resultate wurden mit elektrolytischem Amalgam erzielt. Dieses wurde so lange konzentriert, bis es sich nur noch träge bewegte. Die damit erhaltenen Zahlen waren „positiver" als die des reinen Metalles (vgl. Zink).

$$Hg\ KCl\ MnSO_4\ Mn \quad = 1{\cdot}375$$
$$Hg\ KCl\ MnCl_2\ Mn \quad = 1{\cdot}384$$
$$Hg\ KCl\ Mn(NO_3)_2\ Mn \quad = 1{\cdot}120.$$

Die absoluten Potentiale betragen dann:

$$Mn\ MnSO_4 \quad = +0{\cdot}815$$
$$Mn\ MnCl_2 \quad = +0{\cdot}824$$
$$Mn\ Mn(NO_3)_2 \quad = +0{\cdot}560.$$

Aluminium.

Auch dieses Metall zersetzt sehr leicht Wasser. Es sind also mit reinem Metall nur schwer gleichmässige Zahlen zu erhalten. Der Versuch, Amalgam durch Elektrolyse herzustellen, ist mir nicht gelungen, ebensowenig konnte ich nach der Vorschrift von Böttger[1]) durch Verreiben von Blattaluminium mit Quecksilber, auch in der Hitze, ein Amalgam erzielen. Am vorteilhaftesten habe ich noch gefunden, das Metall mit verdünnter Kalilauge zu reinigen und in der Hitze mit Quecksilber einzureiben. Entsteht auch kein Amalgam, so wird doch durch das mechanisch anhaftende Quecksilber die Wasserstoffentwickelung etwas aufgehalten. Im Mittel betragen die ziemlich schwankenden Werte:

$$Hg\ KCl\ -\ Al_2(SO_4)_3\ Al \quad = 1{\cdot}600$$
$$Hg\ KCl\ -\ AlCl_3\ Al \quad = 1{\cdot}575$$
$$Hg\ KCl\ -\ Al(NO_3)_3\ Al \quad = 1{\cdot}335,$$

woraus sich berechnet

$$Al\ Al_2(SO_4)_3 \quad = +1{\cdot}040$$
$$Al\ AlCl_3 \quad = +1{\cdot}015$$
$$Al\ Al(NO_3)_3 \quad = +0{\cdot}775.$$

Zinn.

Als Elektroden wurden Stangen aus reinem Zinn verwendet (*A*). Ein elektrolytischer Überzug liess sich nicht herstellen, weil sich das Zinn in langen Nadeln abscheidet. Auch wurden elektrolytisches Amalgam (*B*) und amalgamierte Stangen (*C*) untersucht. Als Elektrolyt diente eine Lösung von einem Äquivalentgewicht Zinnchlorür in einem Liter Wasser. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde die klare

[1]) Schumann, Wied. Ann. **43**, 102.

Flüssigkeit verwandt[1]). Je nach der Elektrode wurde erhalten

$$Hg\,KCl - Sn\,Cl_2\,Sn \quad \overset{A}{0{\cdot}475}, \quad \overset{A}{0{\cdot}475}, \quad \overset{B}{0.474}, \quad \overset{C}{0{\cdot}475}.$$

Daraus folgt $Sn\,Sn\,Cl_2 = -0{\cdot}085$.

Eine Lösung von Zinntetrachlorid verhält sich wie die Eisenchloridlösung und besteht nach Hittorf und Thomsen aus kolloïdem Zinndioxyd und Salzsäure.

Wismut.

Aus der Polemik Schneider-Classen[2]) ergiebt sich, dass Wismut durch Fällung aus seinen Salzen nie rein zu erhalten ist, es bleibt immer bleihaltig. Wie Classen[3]) angiebt, lässt sich eine Reindarstellung nur durch Elektrolyse erzielen, wobei sich an der mit dem Zinkpol verbundenen Elektrode reines Wismut, an der andern wismuthaltiges Bleisuperoxyd abscheidet. Das mit Alkohol gewaschene Metall wurde unter Cyankalium geschmolzen und in ein Glasrohr gezogen, um es in Stangenform zu bringen (*A*). Ich habe die von Oberbeck und Edler[4]) gefundene Unmöglichkeit, elektrolytisch Amalgam herzustellen, nicht beobachten können und habe mit solchem (*B*) dieselben Werte erhalten, wie mit Amalgam, welches durch Lösen von metallischem Wismut in erhitztem Quecksilber dargestellt war (*C*). Auch Platin wurde mit Wismut elektrolytisch überzogen (*D*). Wismut ergab in

	A	*B*	*C*	*D*
$BiCl_3$	0·145	0·145	0·146	0·143
$Bi(NO_3)_3$	0·060	0·055	0·055	
$Bi_2(SO_4)_3$	0·070	0·071	0·070	0·070

Da Quecksilber hier Kathode war, so sind die absoluten Werte

$$Bi\;Bi_2(SO_4)_3 = -0{\cdot}490$$
$$Bi\;BiCl_3 = -0{\cdot}315$$
$$Bi\;Bi(NO_3)_3 = -0{\cdot}500.$$

Die Elektrolyte waren ebenso hergestellt, wie bei Zinnchlorür angegeben ist.

Thallium.

Käufliches Thallium wurde in Schwefelsäure gelöst, von den Verunreinigungen getrennt, die Schwefelsäure verdampft und das entstandene

[1]) Begründung folgt später.
[2]) Das Atomgewicht des Wismuts: Journ. f. prakt. Chemie 42—44.
[3]) Berl. Ber. 1890, S. 938.
[4]) Wied. Ann. 42, 219.

Thalliumsulfat durch Umkrystallisieren gereinigt. Aus diesem wurde das Metall elektrolytisch abgeschieden, unter Cyankalium geschmolzen, breitgehämmert und in Streifen zerschnitten. Das Metall überzieht sich sofort an der Luft mit einer Oxydschicht. Man entfernt dieselbe und hebt die Elektroden unter Wasser auf. Hierbei geht zwar eine kleine Menge des Metalls in Lösung, aber die Oberflächen bleiben immer für den Versuch vorbereitet (*A*). Auch amalgamiertes Metall (*B*) und elektrolytisches Amalgam kam zur Verwendung (*C*). Thallium ergab in

	A	*B*	*C*
Tl_2SO_4 gesättigt	0·674	0·674	0·674
$TlCl$ „	0·711	0·711	0·711
$TlNO_3$ „	0·671	0·672	0·672

Bei der Zusammenstellung der Kette war Thallium Anode, folglich beträgt:

$$Tl\ Tl_2SO_4 = +0{\cdot}114$$
$$Tl\ TlCl = +0{\cdot}151$$
$$Tl\ TlNO_3 = +0{\cdot}112.$$

Palladium.

Die Elektroden waren Bleche, teils blank, teils mit Palladiumschwarz überzogen. Sie waren in der beim Wasserstoff angegebenen Weise hergestellt.

	blank	schwarz	
$Pd\ PdCl_2\ KClHg =$	0·505	0·506	0·506.

Nitrat und Sulfat schieden in der Lösung basisches Salz ab, die damit gefundenen Werte von 0·634 und 0·596 sind deshalb nicht recht brauchbar. Zum Vergleich mit Platin wurde auch die Palladiumchlorwasserstoffsäure gemessen und ergab 0·401. Der absolute Wert der Chlorürlösung ist $Pd\ PdCl_2 = -1{\cdot}066$.

Antimon.

Elektrolytisch gefälltes Antimon war in Stangen gegossen; um eine frische Oberfläche zu bekommen, mussten dieselben auf der Drehbank abgedreht werden (*A*). Durch Elektrolyse wurde Amalgam hergestellt (*B*) und Metallstangen wurden mit Quecksilber eingerieben (*C*). Die Kette ergab

	A	*B*	*C*
Sb in $SbCl_3$	0·180	0·184	0·184.

Der Elektrolyt war wie die Zinnchlorürlösung hergestellt. Aus den Zahlen folgt, unter der Berücksichtigung, dass Antimon Anode war,

$$Sb\ SbCl_3 = -0{\cdot}376.$$

Arsen.

Um handliche Elektroden zu bekommen, wurden aus einem grösseren Metallstück mit der Laubsäge Säulen gesägt, dieselben wurden in der Hitze durch übergeleiteten Wasserstoff reduziert, bis sie hellgrau metallglänzend geworden waren. Dieselben zu amalgamieren gelang nicht. Arsentrichlorid war gelöst wie Zinnchlorür. Mit einigen Schwankungen erhielt man

$$Hg\ KCl\ AsCl_3\ As = 0{\cdot}010.$$

Hieraus folgt:

$$As\ AsCl_3 = -0{\cdot}550.$$

Wasserstoff.

Zum Vergleich mit den Metallen setze ich noch die Absolutwerte des Wasserstoffes her:

$$H\ H_2SO_4 = -0{\cdot}238$$
$$H\ HCl = -0{\cdot}249$$
$$H\ CH_3COOH = -0{\cdot}150.$$

Bei der Betrachtung der erhaltenen Resultate erkennt man zunächst, dass sich die Zahlen von Wismut, Zinn, Antimon und Arsen mit den anderen nicht direkt vergleichen lassen, da sich die Salze dieser Metalle mit Wasser zersetzen. Die Lösungen enthalten freie Säure, und man weiss bis jetzt über die Art und Menge der Ionen in ihnen so gut wie nichts. Erfährt man hierüber etwas, so lassen sich auch die gefundenen Zahlen verwenden, und man kann die Stellung dieser Metalle in der Spannungsreihe berechnen.

Weiter ergiebt sich, dass bei den „wasserzersetzenden" Metallen Mangan, Aluminium und Magnesium andere Verhältnisse eintreten, infolge der Wasserstoffentwickelung an den Elektroden. Die Werte fangen sofort nach dem Eintauchen an zu sinken, wodurch wahrscheinlich wird, dass die bei diesen Messungen als Maximalwerte erhaltenen Zahlen noch nicht die eigentlichen Potentiale, sondern nur eine untere Grenze derselben vorstellen.

Ferner ist auffallend, dass die Zahlen der Nitrate sämtlicher Metalle von denen der Sulfate und Chloride um einen gewissen Betrag abweichen und zwar immer nach der negativen Seite. Nun könnten Dissociationsunterschiede der Grund hierfür sein. Die Abweichungen betragen aber mehr, als sich aus diesen berechnet. Wie lässt sich also diese Erscheinung erklären? Sicher tritt an der Elektrode eine Reaktion ein, jedenfalls eine Oxydation, denn bei den meisten Metallen wurde eine Farbenänderung am eingetauchten Teile der Elektrode wahrgenommen. Andrerseits wurde oft nach erfolgter Messung salpetrige Säure im Elek-

trolyt nachgewiesen. Auch der Zusatz von Harnstoff änderte im ganzen nichts an dem Werte. Man muss also als sicher annehmen, dass sich auf dem Metall passive Oberflächenschichten bilden, die zwar eine ziemlich konstante, aber veränderte elektromotorische Kraft ergeben. Infolge dieser Unregelmässigkeiten sind die Zahlen der salpetersauren Salze auch kaum zu den Berechnungen geeignet.

Während sich sonst die von mir gefundenen Werte, bei Berechnung auf eine Kette mit Zink in Zinksulfat, ziemlich gut an die Zahlen von Wright und Thompson[1]) anschliessen, wie ich nachher zeigen werde, so weichen auffälligerweise die Werte von Aluminium um über 0·7 Volt voneinander ab. Nach jenen Forschern, die bis jetzt wohl die besten Zahlen über Ketten in bestimmten Elektrolyten gegeben haben, steht in der Spannungsreihe das Aluminium zwischen Kadmium und Zink, während es nach meinen Bestimmungen zwischen Zink und Magnesium zu stehen kommt. Für letzteres sprechen einesteils die Eigenschaften des Aluminiums, andernteils liegt von Laurie[2]) eine Beobachtung vor, die dasselbe bestätigt; ebenso heben Nernst und Tammann[3]) in ihrer Arbeit über die Maximalspannungen besonders hervor, dass nach ihren Versuchen Aluminium zwischen Zink und Magnesium zu stehen komme.

Will man nun aus den angegebenen absoluten Potentialen die elektromotorische Kraft einer Kette berechnen, so addiert man beide Zahlen, wenn sie verschiedenes Vorzeichen haben, und subtrahiert sie bei gleichem, z. B.

$$\begin{array}{llll} Zn\ ZnSO_4 & - & Cu\ CuSO_4 & \\ +1{\cdot}084 & - & -0{\cdot}025 & = 1{\cdot}109 \\ Zn\ ZnSO_4 & - & Cd\ CdSO_4 & \\ +1{\cdot}084 & - & +0{\cdot}722 & = 0{\cdot}362. \end{array}$$

Um einen Vergleich mit den Zahlen verschiedener Forscher zu haben, gebe ich hier die vor einigen Monaten von Bancroft[4]) aufgestellte Übersicht wieder. *W.* und *T.* = Wright und Thompson, *O.* und *E.* = Oberbeck und Edler, *Br.* = Braun, *W. D. B.* = Bancroft. Ich setze meine Werte hinter *W.* und *T.* ein, weil sie diesen am nächsten kommen und der Vergleich übersichtlicher wird. Die Zahlen sind bezogen auf die vorstehenden Metalle in den betreffenden Salzen.

---

[1]) Phil. Mag. (5) **19**, 209 (1885) und Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 871.

[2]) Phil. Mag. (5) **22**, 213. 1886.

[3]) Diese Zeitschr. **9**, 1. 1892.

[4]) Diese Zeitschr. **12**, 290.

Metalle	Salze	*W.* u. *T.*		*O.* u. *E.*	*Br.*	*W. D. B.*
Zn Cd	Sulfat	0·362	0·362	0·430	0·33—37	0·334
Zn Cd	Nitrat	0·352	0·352	0·440	0·27—37	0·332
Zn Cd	Chlorid	0·330	0·329	0·369	0·334	0·333
Zn Pb	Nitrat	0·585	0·589	0·589	0·44	0·526
Zn Pb	Chlorid	0·591	0·598	0·561		0·526
Zn Pb	Acetat	0·607	0·601		0·54—58	0·527
Mg Zn	Sulfat	0·725	0·715		0·57—63	0·562
Mg Zn	Nitrat	0·530[1]	0·587		0·58—60	0·562
Mg Zn	Chlorid	0·701	0·728		0·60—63	0·563

Aus der Tabelle ersieht man, dass die Werte von Wright und Thompson mit den von mir gefundenen ganz gut übereinstimmen, selbst noch beim Magnesium, trotz der unsicheren Werte desselben.

Eine solche Übereinstimmung der einzelnen Ketten untereinander, wie sie die letzte Spalte zeigt, lässt sich theoretisch nicht erwarten, wenn man den Dissociationsgrad der einzelnen Lösungen berücksichtigt.

Nachstehend stelle ich die von Le Blanc[2]) nach der Methode der Bestimmung des Zersetzungspunktes von Salzlösungen erhaltenen Zahlen mit den meinigen zusammen:

Cd in $^1/_1$-norm.	$CdSO_4$	+ 0·16 ± 0·01	+ 0·162
Cd „ „	$CdCl_2$	+ 0·18 ± 0·01	+ 0·174
Co „ „	$CoSO_4$	+ 0·17 ± 0·02	— 0·019
Cu „ „	$CuSO_4$	— 0·56 ± 0·01	— 0·585
Ag „ „	$AgNO_3$	— 1·055 ± 0·01	— 1·055
Zn „ „	$ZnSO_4$	+ 0·515 ± 0·01	+ 0·524.

Die Zahlen stimmen ziemlich gut miteinander, mit Ausnahme der Werte für Kobalt.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun trotz der kleinen Unsicherheiten der Zahlen von Mangan, Aluminium, Magnesium, und trotz der nicht normalen Verhältnisse der Elektrolyte bei Gold und Platin die folgende Spannungsreihe der Metalle in ihren Salzlösungen aufstellen:

Magnesium	+
Aluminium	
Mangan	
Zink	
Kadmium	
Thallium	
Eisen	
Kobalt	

[1]) Die Abweichung dieses Wertes ist schon von Ostwald im Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 873 bemerkt.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 345.

Nickel
Blei
Wasserstoff
Kupfer
Quecksilber
Silber
Palladium
Platin
Gold —

In diese Reihe sind Wismut, Arsen, Antimon und Zinn nicht mit eingefügt. Könnte man diese in eine normal dissociierte Salzlösung bringen, so würde Zinn jedenfalls zwischen Blei und Wasserstoff, die andre Gruppe zwischen Quecksilber und Kupfer eingeschoben werden müssen.

Es lässt sich auch eine absolute Spannungsreihe aufstellen, das ist eine solche, welche von den Verschiedenheiten der Elektrolyte unabhängig ist. Dies erreicht man, wenn man die Lösungsdrucke der Metalle, welche eine ganz bestimmte Konstante jedes einzelnen vorstellen, miteinander vergleicht. Die Lösungsdrucke lassen sich aus den gefundenen Zahlen berechnen. Die Formel ist die schon mehrfach angeführte:

$$\pi = \frac{RT}{n^e \varepsilon}\left(ln\,\frac{P}{p} - 1\right).$$

Nimmt man den osmotischen Druck in normaler Lösung zu 22 Atmosphären an, so ist der Lösungsdruck des Metalles bei 17°

$$\log P = \frac{\pi n^e}{0{\cdot}058} + \log p + 0{\cdot}434.$$

Unter Berücksichtigung des Vorzeichens und der Dissociation, soweit solche Zahlen bekannt sind (bei den anderen Elektrolyten ist eine Durchschnittszahl von 40 % für $^1/_1$-normale Lösungen angenommen), ergeben sich folgende Drucke. P = Atmosphären.

Zink	$2{\cdot}7 \times 10^{19}$
Kadmium	$7{\cdot}4 \times 10^{6}$
Thallium	$2{\cdot}1 \times 10^{3}$
Eisen	$3{\cdot}2 \times 10^{4}$
Kobalt	$5{\cdot}2 \times 10^{0}$
Nickel	$3{\cdot}5 \times 10^{0}$
Blei	$3{\cdot}1 \times 10^{-3}$
Wasserstoff	$2{\cdot}7 \times 10^{-3}$
Kupfer	$1{\cdot}3 \times 10^{-19}$
Quecksilber	$3{\cdot}1 \times 10^{-16}$
Silber	$6{\cdot}4 \times 10^{-17}$
Palladium	$4{\cdot}0 \times 10^{-36}$

Diese Reihe ist der Ausdruck der grösseren oder geringeren Tendenz der Metalle, Ionen zu bilden. Die Metalle, nach ihrer Ionisierungswärme geordnet, zeigen eine ähnliche Reihenfolge: + Magnesium, Aluminium, Mangan, Zink, Eisen, Kadmium, Kobalt, Nickel, Thallium, Zinn, Wasserstoff, — Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber. Eine vollständige Übereinstimmung lässt sich nicht erwarten, da im allgemeinen die Wärmetönung der elektrischen Energie nicht proportional ist.

IV.

Übt das Anion auf das Potential von Metallen in ihren Salzlösungen einen Einfluss aus?

Bei der Betrachtung der Resultate, welche sich aus den eben angeführten Messungen ergeben, bemerkt man, dass die Potentiale eines Metalles sich etwas ändern, je nach dem Salze, welches als Elektrolyt dient. Die aus den Dissociationsunterschieden der einzelnen Lösungen berechneten Differenzen stimmen auch mit den gemessenen annähernd überein (Nitrate sind aus den vorher angeführten Gründen ausgenommen). Es liegt also der Schluss nahe, dass das Anion des Elektrolyts, gleiche Konzentration der Kationen vorausgesetzt, das Potential des Metalles unbeeinflusst lässt[1]). Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wählte ich ein einwertiges Metall zu den Versuchen, weil sich die Salze eines solchen bei der Dissociation glatt in das Ion des Metalles und das der Säure spalten müssen, die Verhältnisse werden also durchsichtiger. Ich hätte Silber oder Thallium brauchen können. Es wurde aber das letztere gewählt, weil es mit seinen den Alkalien ähnlichen Eigenschaften die Aussicht gewährte, ähnlich wie Natrium[2]) in den beliebigsten Salzen, schon bei geringer Verdünnung ziemlich stark oder annähernd ganz dissociiert zu sein. Von den folgenden 25 Thalliumsalzen wurden $^1/_{10}$-, $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-normale Lösungen hergestellt und dieselben in der vorher beschriebenen Weise gegen Quecksilber-Chlorkalium gemessen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der untenstehenden Tabelle verzeichnet.

Die Reihe der $^1/_{10}$-normalen Lösungen zeigt noch ziemliche Dissociationsverschiedenheiten, während die Abweichungen der $^1/_{50}$- und $^1/_{100}$-normalen Lösungen bei den einzelnen Werten nicht mehr als $\pm$ 0·001 Volt vom Mittelwerte betragen. Dieselben müssen als Ver-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 855.
[2]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 840. 1888.

suchsfehler angesehen werden. Es ist somit bewiesen, dass bei gleicher Dissociation des Elektrolyts das Anion ganz ohne Einfluss auf das Potential des Metalles ist.

Säure des Thalliumsalzes	$^1/_{10}$-norm.	$^1/_{50}$-norm.	$^1/_{100}$-norm.
Hydroxyd	0·670	0·7040	0·7150
Salzsäure	(gesättigt:	0·7110)	0·7155
Fluorwasserstoffsäure	0·674	0·7050	0·7150
Kohlensäure	0·681	0·7050	0·7150
Schwefelsäure	0·675	0·7050	0·7155
Salpetersäure[1])	0·671	0·7055	0·7160
Ameisensäure	0·675	0·7045	0·7150
Essigsäure	0·677	0·7055	0·7150
Propionsäure		0·7045	0·7160
Buttersäure		0·7046	0·7150
Monochloressigsäure	0·675	0·7050	0·7150
Oxalsäure			0·7150
Malonsäure	0·678	0·7050	0·7150
Bernsteinsäure	0·676	0·7040	0·7150
Weinsäure	0·677	0·7050	0·7150
Citronensäure	0·682	0·7055	0·7155
Fumarsäure	0·676	0·7040	0·7150
Maleïnsäure	0·681	0·7060	0·7160
Itakonsäure	0·679	0·7050	0·7160
Citrakonsäure	0·680	0·7050	0·7150
Benzoësäure	0·680	0·7050	0·7155
Salicylsäure	0·682	0·7055	0·7160
Phtalsäure	0·684	0·7055	0·7150

Bei diesen Messungen machte ich die Beobachtung, dass bei längerem Stehen Metall der Elektrode in nachweisbarer Menge im Elektrolyt in Lösung geht. Dies lässt sich leicht erkennen, wenn man zu der neutralen Salzlösung einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung setzt. Es tritt allmählich eine Rötung der Flüssigkeit ein.

Nebenbei habe ich noch einen Versuch gemacht, um zu sehen, welchen Einfluss ein Zusatz von Säure oder Alkali auf die elektromotorische Kraft einer Kette ausübt. Es wurde Zink in Zinksulfat gewählt. Der Zusatz von Säure bewirkte ein schnelles Sinken der elektromotorischen Kraft, was bei reinem Metall sofort, bei Amalgam langsamer eintrat. Alkali wirkt umgekehrt. Zunächst scheidet sich Zinkhydroxyd aus, die Zinkionen vermindern sich, folglich muss die elektromotorische Kraft wachsen. Wird der Niederschlag in überschüssiger Kalilauge gelöst, so entsteht ein Zinkat, die Zinkionen sind nur noch im Anion vorhanden, und es müsste theoretisch das Potential unendlich gross werden. Praktisch bleiben aber immer einige Zinkionen in der

[1]) Mit Zusatz von Harnstoff.

Lösung. Bei der Messung gegen Quecksilber-Chlorkalium ergab sich der Wert 1·483 Volt, welcher um 0·400 höher liegt, als der von Zink in Zinksulfat. Aus dieser Differenz berechnet sich, dass die Konzentration der vorhandenen Zinkionen nur den 2×10^{-7} Teil einer vollständig dissociierten Zinksulfatlösung beträgt. Hiernach sind in dem Zinkat Zinkionen nur in ähnlich geringer Menge vorhanden, wie freie Wasserstoffionen in reinem Wasser.

V.

Absolute Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Den eigentlichen Messungen dieser Potentiale muss ich erst eine kurze Betrachtung vorausschicken.

Bei einer Kette vom Typus der Daniellschen haben die Elektroden einen doppelten Zweck. Sie dienen einerseits physikalisch als Leiter, andererseits nimmt chemisch ihre Substanz Anteil an den in der Kette stattfindenden Reaktionen. Dabei ist die Anode als Reduktionsmittel zu betrachten, da sie sich auflöst. Ein elektrolytisches Reduktionsmittel hat also eine Tendenz zur Bildung positiver Ionen und zur Vernichtung negativer. Oxydationsmittel verhalten sich umgekehrt. Steckt man also zwei unangreifbare Elektroden in Lösungen, die die eben beschriebenen Eigenschaften haben, so muss aus einer solchen Zusammenstellung eine Kette wie die Daniellsche entstehen. Bancroft[1]) hat nun die elektromotorische Kraft solcher Ketten gemessen, wobei sich ergeben hat, dass die elektromotorische Kraft der Kette die Summe aus je einer dem Oxydationsmittel und einer dem Reduktionsmittel zugehörigen Konstante ist. Da die Einzelwerte hier auch der Ausdruck sind für eine verschieden grosse Tendenz, positive Ionen zu bilden oder zu vernichten, so wird sich auch aus diesen Stoffen eine „Spannungsreihe" herstellen lassen. Bancroft hatte in der nebenstehenden Tabelle nur einige Reihen vollständig bestimmt, ich habe die übrigen aus den konstanten Differenzen durch Rechnung ergänzt. Zerlegt man eine einzige solche Summe in ihre Anteile, so kann man die Einzelwerte der ganzen Tabelle finden. Ich habe deshalb die nachstehenden Oxydations- und Reduktionsmittel gegen *Hg KCl* gemessen. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den Metallen; die Elektroden wurden in der von Bancroft angegebenen Weise her-

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 387. 1892.

	K_2MnO_4 H_2SO_4	$Cl_2.KCl$	$MnO_2.KCl$	$KJO_3H_2SO_4$	Br_2KBr	$KClO_3H_2SO_4$	$H_2Cr_2O_7$	Br_2KOH	$KClO_4H_2SO_4$	HNO_3	$FeCl_3$	Cl_2KOH	$KNO_2K_2SO_4$	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$	$J_2.KJ$	Kalium Eisenoxalat
$SnCl_2.KOH$	2·064	1·967	1·929	1·790	1·726	1·717	1·698	1·616	1·568	1·558	1·539	1·487	1·438	1·364	1·283	1·189	1·147
Na_2S	1·854	1·757	1·719	1·580	1·516	1·508	1·488	1·406	1·358	1·348	1·329	1·277	1·228	1·154	1·073	0·979	0·937
Hydroxylamin, KOH	1·819	1·722	1·684	1·545	1·481	1·472	1·453	1·372	1·323	1·313	1·294	1·242	1·193	1·119	1·038	0·944	0·902
Chromoacetat, KOH	1·792	1·695	1·657	1·518	1·454	1·445	1·426	1·344	1·296	1·286	1·267	1·215	1·166	1·092	1·011	0·917	0·875
Pyrogallol, KOH	1·685	1·588	1·550	1·411	1·347	1·338	1·319	1·237	1·189	1·179	1·160	1·108	1·059	0·985	0·904	0·810	0·768
Hydrochinon, KOH	1·532	1·435	1·397	1·258	1·194	1·185	1·166	1·084	1·036	1·026	1·007	0·955	0·906	0·832	0·751	0·655	0·613
Schützenberger	1·486	1·389	1·351	1·212	1·148	1·139	1·120	1·038	0·990	0·980	0·961	0·909	0·860	0·786	0·705	0·611	0·569
Kal. Eisenoxalat	1·478	1·381	1·343	1·204	1·140	1·131	1·112	1·030	0·982	0·972	0·953	0·901	0·852	0·778	0·697	0·603	0·561
Chromoacetat	1·399	1·302	1·264	1·125	1·061	1·052	1·033	0·951	0·903	0·893	0·874	0·822	0·773	0·699	0·618	0·524	0·482
$K_4Fe(CN)_6KOH$	1·289	1·192	1·154	1·015	0·951	0·942	0·923	0·841	0·793	0·783	0·764	0·712	0·663	0·589	0·508	0·414	0·372
J_2KOH	1·273	1·176	1·138	0·999	0·935	0·926	0·907	0·825	0·777	0·767	0·748	0·696	0·647	0·573	0·492	0·398	0·356
$SnCl_2.HCl$	1·267	1·170	1·132	0·993	0·929	0·920	0·901	0·819	0·771	0·761	0·742	0·690	0·641	0·567	0·486	0·392	0·350
Arsenigs. Kalium	1·257	1·160	1·122	0·983	0·919	0·910	0·891	0·809	0·761	0·751	0·732	0·680	0·631	0·557	0·476	0·382	0·340
NaH_2PO_2	1·247	1·150	1·112	0·973	0·909	0·900	0·881	0·799	0·751	0·741	0·722	0·670	0·621	0·547	0·466	0·372	0·330
$CuCl_2$	1·203	1·106	1·068	0·929	0·865	0·856	0·837	0·755	0·707	0·697	0·678	0·626	0·577	0·503	0·422	0·328	0·286
$Na_2S_2O_3$	1·187	1·090	1·052	0·913	0·849	0·840	0·821	0·739	0·691	0·681	0·662	0·610	0·561	0·487	0·406	0·312	0·270
Na_2SO_3	1·180	1·083	1·042	0·906	0·842	0·833	0·814	0·732	0·684	0·674	0·655	0·603	0·554	0·480	0·399	0·305	0·263
Na_2HPO_3	1·170	1·073	1·035	0·896	0·832	0·823	0·804	0·722	0·674	0·664	0·645	0·593	0·544	0·470	0·389	0·295	0·253
$K_4Fe(CN)_6$	1·168	1·071	1·033	0·894	0·830	0·821	0·802	0·720	0·672	0·662	0·643	0·591	0·542	0·468	0·387	0·293	0·251
$FeSO_4$ neutr.	1·130	1·033	0·995	0·856	0·792	0·783	0·764	0·681	0·634	0·624	0·605	0·553	0·504	0·430	0·349	0·255	0·213
Hydroxylamin, HCl	1·127	1·030	0·992	0·853	0·789	0·780	0·761	0·678	0·631	0·621	0·602	0·550	0·501	0·427	0·346	0·252	0·210
$NaHSO_3$	1·100	1·003	0·965	0·826	0·762	0·753	0·734	0·652	0·604	0·594	0·575	0·523	0·474	0·400	0·319	0·225	0·183
H_2SO_3	1·045	0·948	0·910	0·771	0·707	0·698	0·679	0·597	0·549	0·539	0·520	0·468	0·419	0·345	0·264	0·170	0·128
$FeSO_4$ H_2SO_4	0·969	0·872	0·834	0·695	0·631	0·622	0·603	0·521	0·473	0·463	0·444	0·392	0·343	0·269	0·188	0·094	0·052

gestellt. Die Potentialdifferenz der letzteren untereinander betrug im Maximum 0·001 Volt. Aus der Messung ergaben sich folgende Werte:

Pt	$K_2Cr_2O_7$	$KClHg$	$= 0{\cdot}503 = -1{\cdot}063$
Pt	$NaHSO_3$	$KClHg$	$= 0{\cdot}102 = -0{\cdot}662$
Pt	$K_4Fe(CN)_6$	$KClHg$	$= 0{\cdot}033 = -0{\cdot}593$
Pt	HNO_3	$KClHg$	$= 0{\cdot}697 = -1{\cdot}259$
Pt	$FeSO_4$ neutr.	$KClHg$	$= 0{\cdot}075 = -0{\cdot}635$
Pt	$H_2Cr_2O_7$	$KClHg$	$= 0{\cdot}827 = -1{\cdot}397$

Diese Zahlen enthalten einen Fehler von $\pm 0{\cdot}001$ Volt, welcher bei der grossen Empfindlichkeit der Lösungen gegen Spuren von Verunreinigungen nicht zu vermeiden ist. Nach absoluten Potentialen geordnet, verläuft die Spannungsreihe wie folgt:

$SnCl_2 + KOH$	$+ 0{\cdot}301$	Hydroxylamin	$- 0{\cdot}636$
Na_2S	$+ 0{\cdot}091$	$NaHSO_3$	$- 0{\cdot}663$
Hydroxylamin, KOH	$+ 0{\cdot}056$	H_2SO_3	$- 0{\cdot}718$
Chromoacetat	$+ 0{\cdot}029$	$FeSO_4 + H_2SO_4$	$- 0{\cdot}794$
Pyrogallol, KOH	$- 0{\cdot}078$	KFe_2, Oxalat	$- 0{\cdot}846$
Hydrochinon	$- 0{\cdot}231$	$J_2.KJ$	$- 0{\cdot}888$
Wasserstoff, HCl	$- 0{\cdot}249$	$K_3Fe(CN)_6$	$- 0{\cdot}982$
Schützenberger	$- 0{\cdot}277$	$K_2Cr_2O_7$	$- 1{\cdot}062$
KFe, Oxalür	$- 0{\cdot}285$	KNO_3	$- 1{\cdot}137$
Chromoacetat	$- 0{\cdot}364$	Cl_2KOH	$- 1{\cdot}186$
$K_4Fe(CN)_6.KOH$	$- 0{\cdot}474$	$FeCl_3$	$- 1{\cdot}238$
$J_2.KOH$	$- 0{\cdot}490$	HNO_3	$- 1{\cdot}257$
$SnCl_2HCl$	$- 0{\cdot}496$	$HClO_4$	$- 1{\cdot}267$
Arsenigsaures Kalium	$- 0{\cdot}506$	Br_2KOH	$- 1{\cdot}315$
NaH_2PO_2	$- 0{\cdot}516$	$H_2Cr_2O_7$	$- 1{\cdot}397$
$CuCl_2$	$- 0{\cdot}560$	$HClO_3$	$- 1{\cdot}416$
$Na_2S_2O_3$	$- 0{\cdot}576$	Br_2KBr	$- 1{\cdot}425$
Na_2SO_3	$- 0{\cdot}583$	KJO_3	$- 1{\cdot}489$
Na_2HPO_3	$- 0{\cdot}593$	MnO_2KCl	$- 1{\cdot}628$
$K_4Fe(CN)_6$	$- 0{\cdot}595$	Cl_2KCl	$- 1{\cdot}666$
$FeSO_4$ neutr.	$- 0{\cdot}633$	$KMnO_4$	$- 1{\cdot}763$

In dieser Reihe habe ich zum Vergleich den Wert des Wasserstoffs eingeschoben. Aus der Zusammenstellung ergiebt sich, dass in elektrischer Beziehung nur die ersten vier eigentliche Reduktionsmittel sind, während die Stoffe bis zu $-0{\cdot}8$, welche man sonst noch als solche bezeichnet, nach der vorher gegebenen Definition nicht den Anspruch haben, als Reduktionsmittel zu gelten. Diese auffällige Erscheinung wird dadurch erklärlich, dass wir uns gewöhnt haben, die durch den reichen Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft bedingte stetige, wenn auch meist sehr langsame Oxydation nicht als solche anzusehen. Wir bezeichnen vielmehr als Oxydationsvorgänge nur solche,

welche energischer und schneller verlaufen, als die stetig in der Natur sich abspielenden Oxydationsprozesse, demnach als Oxydationsmittel nur solche Stoffe, welche eine energischere Oxydationswirkung zu erzielen vermögen, als für gewöhnlich der Luftsauerstoff.

Fasst man die erhaltenen Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich:

Wasserstoff scheidet aus Metallsalzlösungen von Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Arsen, Antimon, Wismut die Metalle aus, während Lösungen der Salze von Zink, Zinn, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Blei, Magnesium, Aluminium unzersetzt bleiben.

Die absoluten Potentiale des Wasserstoffs sind in

Schwefelsäure	— 0·238 Volt
Salzsäure	— 0·249 „
Essigsäure	— 0·150 „
Phosphorsäure	— 0·205 „

Es ist gleichgültig, aus welcher Substanz die Elektrode besteht, welche mit Wasserstoff beladen ist, so lange ein wirklicher Gleichgewichtszustand erreicht ist und die Elektrode weder mit Wasserstoff reagiert, noch Ionen an den Elektrolyt abgiebt.

Die absoluten Potentiale der Metalle in ihren Normal-Salzlösungen sind:

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium	+ 1·239	+ 1·231	+ 1·060	+ 1·240
Aluminium	+ 1·040	+ 1·015	+ 0·775	
Mangan	+ 0·815	+ 0·824	+ 0·560	
Zink	+ 0·524	+ 0·503	+ 0·473	+ 0·522
Kadmium	+ 0·162	+ 0·174	+ 0·122	
Thallium	+ 0·114	+ 0·151	+ 0·112	
Eisen	+ 0·093	+ 0·087		
Kobalt	— 0·019	— 0·015	— 0·078	— 0·004
Nickel	— 0·022	— 0·020	— 0·060	
Blei		— 0·095	— 0·115	— 0·079
Wasserstoff	— 0·238	— 0·249		— 0·150
Wismut[1])	— 0·490	— 0·315	— 0·500	
Arsen[1])		— 0·550		
Antimon[1])		— 0·376		
Zinn[1])		— 0·085		
Kupfer	— 0·515		— 0·615	— 0·580
Quecksilber	— 0·980		— 1·028	
Silber	— 0·974		— 1·055	— 0·991
Palladium		— 1·066		
Platin[1])		— 1·140		
Gold[1])		— 1·356		

[1]) Gemessen unter den vorher angegebenen Verhältnissen.

An dem Beispiel der Thalliumsalze hat sich gezeigt, dass das Anion des als Elektrolyt dienenden Salzes keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft der Kette ausübt, wenn die Konzentration der Metallionen in der Lösung dieselbe bleibt.

Die Messung der absoluten Potentiale der Oxydations- und Reduktionsmittel ergab, dass sich in elektrischer Beziehung eine schärfere Grenze zwischen beiden ziehen lässt, als nach der gewöhnlichen Auffassung.

Am Schlusse fühle ich mich gedrungen, Herrn Professor Ostwald meinen wärmsten Dank auszusprechen für die wertvolle Unterstützung mit Rat und That, welche er mir bei der Behandlung der Arbeit jederzeit hat zu teil werden lassen.

Leipzig, II. Chem. Universitäts-Laboratorium, Januar 1894.

Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe.

Von

Mejer Wildermann.

(Mit 5 Textfiguren.)

Erste Abhandlung.

I. Einleitung. Zweck der Untersuchung. — II. Wasserfreier Alkohol. — III. Aufbewahrungsgefässe und Verdünnungseinrichtungen. — IV. Widerstandsgefäss. — V. Widerstände. — VI. Versuchsanordnung. — VII. Ausführung der Versuche. — VIII. Die experimentellen Resultate und die Dissociationstheorie. — IX. Inwiefern die Metfiode von Kohlrausch zur Untersuchung schwach dissociierter Stoffe (alkoholische Lösung) anwendbar ist.

I. Ungeachtet der wichtigen Rolle, welche die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit wässeriger Lösungen für die Dissociationstheorie abgespielt hat, und des naheliegenden Interesses die elektrische Leitfähigkeit auch in anderen Lösungsmitteln, als Wasser, näher zu kennen, und auf diese Weise der Dissociationstheorie eine weitere Grundlage zu verschaffen, sind die Untersuchungen in dieser Richtung bis jetzt nur noch recht mangelhaft angestellt worden. Von den wenigen Untersuchungen möchte ich die Arbeit von Kablukoff (diese Zeitschr. **11**, 49) und insbesondere die mehr exakt durchgeführten Arbeiten von Wakemann (diese Zeitschr. **11**, 49) und von Völlmer (Inauguraldissertation 1892, Halle) erwähnen. Hier ist nicht der Ort, auf eine nähere Diskussion der von ihnen erhaltenen experimentellen Resultate einzugehen; ich will nur bemerken, dass, soweit die Untersuchungen bis jetzt geführt worden sind, es nicht gelingen wollte, in anderen Lösungsmitteln, als Wasser, das Verdünnungsgesetz auch in einem einzigen Falle nachzuweisen. Nun, wenn dieses auch ohne Zweifel auf das Vorherrschen anderer, bis jetzt noch unberücksichtigt gebliebener, Beziehungen hinweist, so unterlag es auch keinem Zweifel, dass es uns vor allem noch an einer Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit fehlt, welche uns auch bei schwach dissociierten Stoffen sichere und brauchbare Resultate liefern könnte. Vorliegende Abhandlung ent-

hält einen Bericht über meine Bemühungen, die Methode von Kohlrausch der Untersuchung schwach dissociierter Stoffe oder schlecht leitender Lösungen überhaupt anzupassen (ich untersuchte einige organische Säuren in absolutem Alkohol); die Arbeit wurde schon im März 1893 abgeschlossen, ich nahm aber von ihrer Veröffentlichung Abstand, da ein Erfolg mit der Methode von Kohlrausch nicht in dem gewünschten Masse erreicht werden konnte und ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Ostwald mich der Prüfung und Ausarbeitung einer anderen, mehr versprechenden Methode zuwandte, und der natürliche Wunsch vorlag, den erzielten Erfolg bei einer jeden Methode im Lichte des Erfolges bei der anderen zuerst noch abschätzen zu können.

Ich teile nun die Bedingungen mit, unter welchen ich am besten ein brauchbares Resultat erhalten konnte.

II. Wasserfreier Alkohol. Zuerst macht man den Alkohol von den kleinen Mengen Aldehyd frei: man fügt zum Alkohol etwas NO_3Ag, einige Tropfen NO_3H, und kocht es einige Zeit am Rückflusskühler. Man entwässert dann den Alkohol auf bekannte Weise durch Trocknen und Abdestillieren von gebranntem Kalk (Erlenmeyer). Durch mehrmaliges Destillieren gelangt man zu einem Alkohol von $0{\cdot}15 - 0{\cdot}25.10^{-10}$ bei 18°, dieser Alkohol ist aber sehr unbeständig — bei Messung kleiner Werte der elektrischen Leitfähigkeit führt er doch zu unsicheren Resultaten und zu Fehlerquellen, die sich nicht gut abschätzen lassen. Ich habe es daher vorgezogen, einen Alkohol von $0{\cdot}4 - 0{\cdot}5.10^{-10}$ (bei 18°) zu benutzen, der mir Sicherheit in den Resultaten gewährt, d. h. bei entsprechenden Vorsichtsmassregeln während der Zeit der Versuche bei den verschiedenen Manipulationen von unveränderter Leitfähigkeit bleibt.

III. Aufbewahrungsgefäss und Verdünnungseinrichtungen (Fig. 1). Folgende Einrichtungen bezwecken den im Auffangsgefäss A (5—10 l) sich befindenden Alkohol in kleineren Mengen (500 ccm bis 1 l) in der Flasche B im Thermostaten T auf eine bestimmte Temperatur (18°) zu erwärmen, und den Alkohol dann in bestimmten kleinen Mengen von 25 ccm (Bürette C) ins Widerstandsgefäss D (Fig. 1 und Fig. 2) zu bringen.

Die Flaschen A und B sind für die Luft zugänglich und gleichzeitig vor der Feuchtigkeit und der Kohlensäure der Luft vermittelst eines Systems von Röhren geschützt (das eine Rohr ist mit festem Kali, das zweite mit P_2O_5, das dritte längere mit Natronkalk gefüllt). A und B sind vermittelst des Glasrohres e, C und B vermittelst des Glasrohres und Quetschhahn i verbunden. Die Bürette C ist auf 25 ccm Ausfluss

mit Wasser von 18° ausgemessen (entsprechend sind die Marken β, r aufgetragen; ausserdem trägt die Bürette noch eine dritte Marke α); e', e'', e''' sind Stückchen Gummischlauch, welche nach jedem Gebrauch mit Glasstöpseln geschlossen werden. Saugt man bei e'' (e''' ist offen),

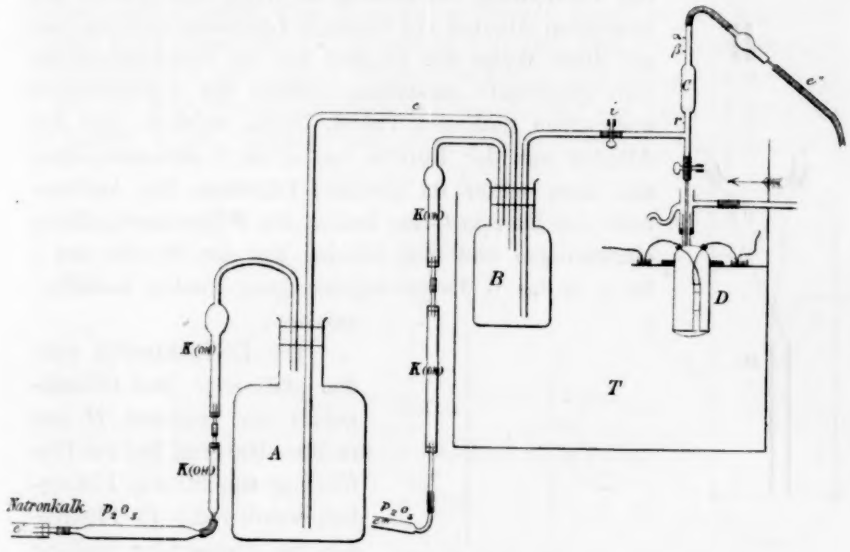


Fig. 1.

unter Öffnung des Quetschhahns i, so kommt der Alkohol aus der Flasche B im Thermostaten in die Bürette C bis zur gewünschten Marke α. Durch den Quetschhahn i wird der Alkohol in C von B abgeschlossen und in das Widerstandsgefäss D hineingebracht.

IV. Widerstandsgefäss (Fig. 2). Da die alkoholischen Lösungen eine relativ geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen, so wurde für eine kleine Kapazität gesorgt. In dem ziemlich dünnwandigen Glasgefässe D sind zwei Pt-Elektroden von ca. 7 cm Breite, ca. 3 cm Länge in einer Entfernung von ca. 5—6 mm voneinander mittels Glasstäbchen am runden Boden des Gefässes eingeschmolzen (der Boden ist rund, damit das Widerstandsgefäss besser Temperaturänderungen aushält, und ausserdem miteinander noch in zwei anderen Orten mit Glasstäbchen verbunden. Von den Pt-Elektroden führen zwei dicke Pt-Drähte (mit rotem Bleiglas überzogen) zu den im Apparate eingeschmolzenen Näpfchen r und r'; diese werden mit Stückchen Schlauch überzogen, mit Hg gefüllt, und durch starke in die Näpfchen eingesetzte Cu-Drähte wird die Leitung

von den Elektroden besorgt. Das Gefäss D ist oben seitlich mit einem ziemlich engen Hals (ca. 5 cm lang) versehen; auf den Hals wird ein 1 cm breites Gummiband und die Vorrichtung l angebracht (l in Fig. 3); durch das Seitenrohr der Vorrichtung l wird während der Verdünnung der Lösung im Widerstandsgefässe mit absolutem Alkohol ein trockner Luftstrom geleitet, und auf diese Weise der Alkohol vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt; ausserdem enthält die Vorrichtung l noch einen seitlichen Tubus, durch welchen man den Alkohol aus der Bürette von α bis β abfliessen lässt, um dann weiter im trocknen Luftstrom das Ausflussrohr der Bürette C ins Innere des Widerstandsgefässes einzubringen und den Alkohol aus der Bürette von β bis γ in das Widerstandsgefäss ganz trocken herunterzulassen.

Fig. 2.

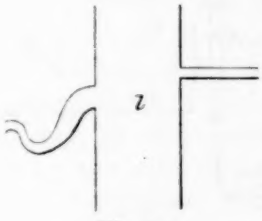


Fig. 3.

Die Pt-Elektroden wurden platiniert. Der Gesamtgehalt des Gefässes D war ca. 90—100 ccm. Bei der Einführung von 50 ccm Flüssigkeit wurden die Pt-Elektroden bei senkrechter Stellung des Widerstandsgefässes gänzlich bedeckt, bei Einführung von 75 ccm wurden die Pt-Elektroden vollständig bedeckt, auch bei jeder horizontalen Stellung des Widerstandsgefässes. Die Pt-Elektroden sind etwas seitlich rechts, der Hals E dagegen seitlich links angebracht, so dass man die Absaugpipette in das Widerstandsgefäss bequem hineinbringen kann, ohne die Pt-Elektroden zu berühren. Nachdem die gewünschte Lösung im Widerstandsgefässe dargestellt ist, wird der Hals mit einem Glasstöpsel und Gummiring geschlossen und die Messung unternommen.

Die Bestimmung der Kapazität wurde mit einer $^1/_{100}$-normal Alkohollösung unternommen und ist bei den später mitgeteilten Versuchen gleich 26·37 gewesen; die Kapazität muss natürlich von Zeit zu Zeit kontrolliert werden.

Als Bad diente ein Ostwaldscher Thermostat (diese Ztschr. **2**, 565).

V. Widerstände. Trotz der geringen Kapazität des Widerstandsgefässes waren bei den Untersuchungen immer noch sehr oft relativ hohe Widerstände erforderlich. Bis 1000 Ohm wurde ein Widerstandssatz

und über 1000 Ohm wurden, um ein besseres Tonminimum zu erzielen, Graphitwiderstände benutzt. Man bringt auf einer matten Glasplatte einen Streifen Graphit, welcher bei der vorläufigen Messung ca. 8—10 tausend Ohm giebt; in 4 oder 5 annähernd gleichen Abständen werden dann Klemmschrauben angebracht, deren innere Berührung mit dem Graphit durch unterlegtes Stanniol vermittelt wird; in den Klemmen werden kurze Stückchen Leitungsdraht befestigt, und der so angefertigte Widerstandssatz mit festem Paraffin bedeckt; man bringt diesen dann in ein gut getrocknetes Holzkästchen, in welchem nur einige Löcher für die kurzen Stücke Leitungsdraht gemacht sind (Figur 4) und umwickelt

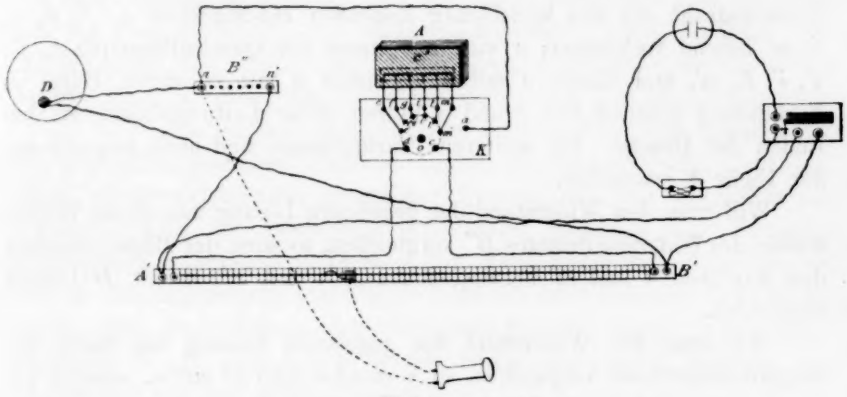


Fig. 4.

das Kästchen mit Stanniol. Die Graphitwiderstände zeichnen sich dann durch eine ziemliche Beständigkeit aus, indem sie oft während eines ganzen Tages sich nur wenig ändern; so z. B. erhielt ich bei einem Vergleich mit 1000 Ohm des Widerstandssatzes für denselben Graphitwiderstand auf der Wheatstoneschen Brücke Ablesungen: während 8 bis 9 Stunden: 24·95; 25; 25; 24·98; 24·95; 24·93; 24·93; 24·93; 24·95; während 8—9 Stunden eines anderen Tages: 24·6; 24·58; 24·55; 24·55; 24·55; 24.55; während derselben Zeit eines dritten Tages 26·5; 26·5; 26·5; 26·5; 26·5; 26·45; 26·5; 26·55; 26·55 etc. Diese sind freigewählte Beispiele. Die so angefertigten Graphitwiderstände sind somit viel beständiger als die von Völlmer gebrauchten.

Bei meinen Versuchen musste ich jedoch die Graphitwiderstände vor und nach jeder Messung der grösseren Genauigkeit wegen mit einem bekannten Widerstand vergleichen, und dazu sind die einfachen Einrichtungen, wie sie in Figur 4 angegeben sind, getroffen worden; diese erlauben diesen Vergleich, sowie die Messung des Widerstandes der Lö-

sung durch die Graphitwiderstände resp. durch den Widerstand des Widerstandssatzes B'' nacheinander in der bequemsten Art auszuführen.

VI. Die Versuchsanordnung ist die bekannte (diese Zeitschr. **2**, 565), nur einige Änderungen sind entsprechend dem Zwecke unternommen worden.

In Fig. 4 sind: D das Widerstandsgefäss im Thermostaten, A'—B' die Brücke, B'' der Widerstandssatz von 10, 10, 20, 100, 1000 Ohm, c' die Graphitwiderstände, k ist ein Holzbrett mit Hg-Näpfchen, e, f, g, i, l, m; e', f', g', i', l', m'; a, c, d, o. Die kurzen Stücke Leitungsdraht führen zu e, f, g, i, l, m; diese sind wieder durch kurze Stücke Leitungsdraht mit den kreisförmig liegenden Hg-Näpfchen e', f', g', i', l', m' leitend verbunden; o wird mit einem der Quecksilbernäpfe e', f', g', i', l', m', und ebenso o mit d, c, sowie a mit m' durch Bügel in Verbindung gesetzt; von c und d führen dicke Leitungsdrähte zu den Enden der Brücke. Die weiteren Einrichtungen sind ohne weiteres aus der Figur 4 ersichtlich.

Will man den Widerstand der gegebenen Lösung mit einem Widerstande des Widerstandssatzes B'' vergleichen, so wird der Bügel zwischen den Näpfchen a und m' herausgenommen, n' mit A', n mit D leitend verbunden.

Will man den Widerstand der gegebenen Lösung mit einem der Graphitwiderstände vergleichen, so verbindet man D mit n, schaltet bei n' aus, verbindet durch Bügel a mit m', o mit d, und ausserdem o mit e', resp. f', resp. g' etc., je nachdem, welchen Graphitwiderstand man zur Messung hineinziehen will.

Will man den betreffenden Graphitwiderstand mit einem Widerstand aus B vergleichen, so schaltet man bei n aus, bei n' ein, verbindet durch Bügel a mit m', o mit c, und ausserdem o mit e', resp. f' etc.

Beim Vergleiche des Graphitwiderstandes mit einem Widerstande in B'', dann mit dem Widerstande der gegebenen Lösung, und dann wieder mit demselben Widerstand in B'', hat man somit nur n auszuschalten, n' einzuschalten (resp. umgekehrt) und o mit c, resp. d zu verbinden.

VII. Ausführung der Versuche. Zuerst handelt es sich darum die Pt-Elektroden und das Glasgefäss des Widerstandsgefässes gut auszuwaschen, dass eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit nach vielen Stunden nicht konstatiert werden könnte.

Das Auswaschen muss bei schwach dissociierten Stoffen viel peinlicher ausgeführt werden, als bei den wässerigen Lösungen in den über-

aus meisten Fällen das erforderlich ist, da kleine Zunahmen der elektrischen Leitfähigkeit während der Versuchszeit, welche bei den wässerigen Lösungen noch ohne merklichen Einfluss auf das Endresultat bleiben, hier die experimentellen Beobachtungen ganz unbrauchbar machen und auf diese Weise die Gesetzmässigkeiten bei den Resultaten verdecken können. Andererseits konnten die *Pt*-Elektroden nur mit lauem Wasser ausgewaschen werden — das Auswaschen des Widerstandsgefässes in kontinuierlichem Wasserstrome dauerte infolgedessen 8—10, oft auch mehr Tage, bis es für unsere Zwecke brauchbar sein konnte.

Eine weitere Schwierigkeit lag in dem Trocknen der *Pt*-Elektroden und der inneren Wände des Widerstandsgefässes. Das Trocknen der *Pt*-Elektroden mit absolutem Alkohol darf hier nicht unternommen werden, denn es bildet sich sofort Essigsäure, die Leitfähigkeit des Alkohols wird dann zu hoch bestimmt, und man muss mit dem Auswaschen von Anfang an beginnen. Ebenso können die *Pt*-Elektroden nicht mit einem trocknen Luftstrom getrocknet werden: bei dem Einführen des Alkohols erhielt ich dann einen beträchtlich grösseren Wert für seine elektrische Leitfähigkeit (wahrscheinlich kondensiert sich dabei Sauerstoff an den Elektroden und dieser oxydiert dann den eingeführten Alkohol; oder ein Luftstrom, der nach längerem Durchleiten durch konzentrierte SO_4H_2 gar keine Spuren Säure mechanisch mitreisst, ist überhaupt nicht gut darstellbar).

Der von mir schliesslich eingeschlagene Weg war nun folgender: Nachdem die *Pt*-Elektroden und das Innere des Widerstandsgefässes gut ausgewaschen sind, lässt man das Wasser vom Inneren des Apparates gut abtropfen, man bringt dann in denselben aus *C* 75 ccm Alkohol (und trägt dabei Sorge, dass der Alkohol auf den Wänden des Widerstandsgefässes abfliesst, und nicht auf die *Pt*-Elektroden spritzt); man beugt dann mehrere Mal das Widerstandsgefäss so, dass die *Pt*-Elektroden immer mit dem Alkohol ganz bedeckt bleiben, pipettiert 25 ccm Alkohol ab, fügt neue 25 ccm Alkohol aus *C* zu, und wiederholt diese Verdünnungsoperationen, bis der Einfluss der beigemengten kleinen Menge des Wassers bis auf den Wert des Alkohols selbst ganz (oder ganz nahe jedenfalls) heruntergedrückt ist. Nach 6—8 Verdünnungen gelangt man gewöhnlich schon zu einem konstanten Wert. Diese Art Hineinbringen des Alkohols kostet einen halben Tag und 300—500 ccm vom guten absoluten Alkohol.

Während des Absaugens der 25 ccm und der Einführung der 25 ccm Alkohol aus der Bürette *C* wird durch die Vorrichtung (Fig. 3)

fortwährend ein trockner Luftstrom geleitet; die Bürette *C* wird unmittelbar vor dem Hineinbringen des Alkohols in das Widerstandsgefäss gefüllt, der Alkohol von der Marke α und β in den seitlichen Tubus der Vorrichtung *l* heruntergelassen, und dann erst in das Widerstandsgefäss heruntergebracht (bis zur Marke γ der Bürette *C*). Ebenso werden die Verdünnungen mit den Lösungen selbst unternommen.

Die Lösungen werden unmittelbar im Widerstandsgefässe selbst dargestellt, indem man die gut getrocknete Säure in der ungefähr gewünschten Menge hineinbringt, und den Gehalt der Lösung durch Titrieren der bei der Verdünnung abgesaugten 25 ccm bestimmt (der Alkohol selbst enthält gewöhnlich ein wenig Kohlensäure, man muss daher immer den Alkohol selbst zuerst titrieren).

Das Zusammenmischen des Alkohols mit der Säure, sowie das Zusammenmischen der Lösung mit dem frisch hineingebrachten Alkohol bei den Verdünnungen muss durch wiederholtes Neigen des Widerstandsgefässes bewerkstelligt werden (die *Pt*-Elektroden sollen dabei immer bedeckt gehalten werden); man hält den Apparat im Wasserbade, bis ein konstanter Wert der elektrischen Leitfähigkeit für die Lösung erhalten wird, und kontrolliert diesen Wert durch neues Neigen des Widerstandsgefässes und Hineinbringen in das Bad.

Hier bleibt noch die Esterifikation zu erwähnen; es war natürlich vor allem noch zu konstatieren (speziell bei der Untersuchung von Säuren in Alkohol), ob die Esterifikation hier zu vernachlässigen sei. Schon Kablukoff (diese Zeitschr. 4) hat konstatiert, dass *HCl*-Gas auf den absoluten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt. Ich konnte bei der Einstellung von Versuchen mit *HCl*-Gas, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Monochloressigsäure nach 48 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur keine Abnahme der Säuremenge durch Titration mit $^1/_{25}$-normal Barytlösung konstatieren.

VIII. Ich teile hier nur diejenigen Resultate mit, bei welchen die oben beschriebenen Einzelheiten alle befolgt wurden. Auch unterlasse ich, meine Versuche mit der Essigsäure, Monochloressigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. hier eingehender mitzuteilen, da die zu messenden Grössen sich als klein ergeben haben, und die Versuchsfehler fallen infolgedessen hier viel zu stark ins Gewicht. Es wird daher genügen, hier die qualitative Angabe zu machen, dass alle oben erwähnten Stoffe zwischen $v = 10$ und $v = 160$ eine molekulare Leitfähigkeit ergaben, welche fast direkt proportional dem Volum wächst. Von grösserem Interesse sind dagegen die Dichloressigsäure und insbesondere die Trichloressigsäure und die β-Resorcylsäure.

Bevor ich zu den hier gemachten Beobachtungen übergehe, möchte ich eine kurze Diskussion der Gleichung des Verdünnungsgesetzes $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = k$ (I) vorausschicken, da wir ja unsere Resultate mit derselben in Verbindung bringen müssen und eine Diskussion derselben hier schwer unterbleiben kann.

Wie Herr Prof. Ostwald schon darauf hingewiesen hat (diese Zeitschr. **2**, 270), nimmt die Gleichung (I) bei schwach dissociierten Stoffen die einfachere Form $\mu_v^2 = v.k'$ (II) an, indem μ_v gegenüber μ_∞ in (I) vernachlässigt werden kann. Da wir a priori gar nicht berechtigt sind, die Annahme zu machen, dass die in Alkohol aufgelösten Säuren nur schwach (und nicht umgekehrt) dissociiert sind, so werden wir unsere Resultate auf die Gleichuug (I) resp. (II) prüfen, und es ist für uns von Wichtigkeit, aus (I) und (II) einen Schluss über den Maximalwert der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit in der Abhängigkeit von der Volumzunahme zu ziehen. Wir gehen nun von dem Gedanken aus, dass der gegebene Stoff in alkoholischer Lösung dem Verdünnungsgesetz folgt. Sind wir nun von dem Volum v zu dem grosseren Volum v_1 übergegangen, so haben wir statt (I): $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_{v_1})}{\mu_{v_1}^2} v_1 = k$ (I′) und statt (II): $\mu_{v_1}^2 = v_1.k'$ (II′). Aus (II) und (II′) folgt:

$$\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2} = \frac{v_1}{v} \quad \text{oder} \quad \frac{\mu_{v_1}}{\mu_v} = \sqrt{\frac{v_1}{v}},$$

aus (I) und (I′) folgt wieder, dass

$$\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2} = \frac{\mu_\infty - \mu_{v_1}}{\mu_\infty - \mu_v} \cdot \frac{v_1}{v},$$

und da $v_1 > v$ ist, so ist $\mu_{v_1} > \mu_v$, also ist $\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_\infty - \mu_{v_1}} < 1$, und somit ist gezeigt, dass der thatsächliche Wert für $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ (mit der Verdünnung) immer $< \frac{v_1}{v}$ sein muss, und $\frac{v_1}{v}$ ist der Maximalwert für $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$, welchen es theoretisch nie erreichen darf; der Gang in der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit müsste somit folgender sein: in den konzentrierteren Lösungen, so lange der Stoff noch sehr wenig dissociiert ist, werden wir experimentell für $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ (bei $v_1 > v$) einen Wert erhalten, der nicht viel von dem Werte $\frac{v_1}{v}$ differiert, mit weiterer Verdünnung

und grösserer Dissociation der Stoffe wird der experimentell für $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ erhaltene Wert immer mehr von dem Werte $\frac{v_1}{v}$ differieren, und zwar immer kleiner sein.

Wie sind nun die von mir erhaltenen Resultate?

In den folgenden Tabellen bedeuten

v = die Verdünnung des Gramm-Molekulargewichts in Litern,
w = die bei der Messung gebrauchten Vergleichswiderstände,
μ = die beobachtete molekulare Leitfähigkeit in reziproken Siemens-Einheiten,
$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ = das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeiten, welche zweien aufeinander folgenden Verdünnungen ($v_1 > v$) zukommen,
t = die beobachtete Temperatur ist bei jedem Stoffe in Klammern angegeben.

I. Dichloressigsäure (18°).

	v	w	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	$\sqrt{\frac{v_1}{v}}$
I.	21·24	1000 2767	0·1083		
				1·261	
II.	31·86	1000 2767	0·1366		
				1·305	
III.	47·79	1000 2774	0·1782		
				1·288	
IV.	71·69	1000 2774	0·2294		
				1·363	
V.	107·5	1000 2774	0·3127		
				(1·338)	1·225
VI.	161·3	1000 2759	0·4185		
				1·395	
VII.	242·0	1000 2759	0·5837		
				1·404	
VIII.	363	1000 2759	0·8192		
				1·459	
IX.	544·5	1000 4121	1·1960		
				1·459	
X.	816·8	1000 4121	1·7450		

Die nächste Tabelle giebt die für die Dichloressigsäure bei rascher Manipulation des Füllens erhaltenen Resultate, wenn bei der Verdünnung mit Alkohol die *Pt*-Elektroden nur halb bedeckt waren.

	v	w	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	$\sqrt{\frac{v_1}{v}}$
I′.	1·919	1000	0·03948		
		3048		1·280	
II′.	3·838	1000	0·05054		1·329
		3048		1·403	
III′.	7·676	1000	0·06716		1·462
		3040		1·548	
IV′.	15·35	1000	0·09420		1·640
		3059		1·728	
V′.	30·70	1000	0·13780		1·835
		3061		1·909	
VI′.	61·40	1000	0·2133		1·937
		3065			1·414
VII′.	122·8	1000	0·3498		
		3065			
VIII′.	245·6	1000	0·6045		
		3065			
IX′.	491·2	1000	1·111		
		3065			
X′.	982·4	1000	2·118		
		3065			
XI′.	1965	1000	4·102		
		3065			

Tabelle V zeigt, dass die Dichloressigsäure II dieselbe Leitfähigkeit bei etwas kleineren Volumina giebt, als die Dichloressigsäure I, was ohne Zweifel auf die Bildung von Essigsäure (bei Zutritt von Luft während der Verdünnung) zurückzuführen sei. Tabelle V zeigt gleichzeitig, dass schon bei so weit dissociierten Stoffen, wie die Dichloressigsäure in Alkohol, die Essigsäurebildung nicht mehr sehr beträchtlich das experimentelle Resultat verdecken kann.

Trichloressigsäure (18°).

I.	17·24	1000	0·6083		
		100		1·136	
II.	25·86	1000	0·6910		1·177
		1100		1·138	
III.	38·79	1000	0·8137		1·189
		1100		1·196	
IV.	58·19	1000	0·9258		1·203
		1100		1·218	
V.	87·29	1000	1·101		1·237
		1100		1·268	
VI.	130·9	1000	1·316		1·288
		1100			1·225
VII.	196·4	1000	1·583		
		1100			
VIII.	294·6	1000	1·928		
		1100			
IX.	441·9	1000	2·385		
		1100			
X.	662·4	1000	3·023		
		2824			
XI.	993·6	1000	3·894		
		2824			

Es wurde *HCl*-Gas durch den Alkohol geleitet (unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln gegen Feuchtigkeit der Luft).

Chlorwasserstoff (18°).

	v	w	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	$\sqrt{\frac{v_1}{v}}$
I.	33·1	10 Ohm	31·60		
II.	66·2	10 100	37·15		
III.	132·4	100 110	42·24		
IV.	264·8	100 110	46·98		
V.	529·6	100 110	51·07		
VI.	1059·2	100 1000	**52·39**		
VII.	2118·4	1000 1100	5200		
VIII.	4236·8	1000 1100	(4837)		

β-Resorcylsäure (18°).

Es sei hier noch die β-Resorcylsäure angeführt, da sie ein interessantes Licht auf die Dissociationsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln wirft.

I.	25·63	2802 3802	0·0589	1·496	1·225
II.	38·44	2802 3802	0·0882	1·491	
III.	57·66	2802	0·1315		

Aus obigem folgt:

1. Unter ca. 10 Liter sind bei der Dichloressigsäure die Werte $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ kleiner als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, über ca. 10 Liter wird der Wert $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ grösser als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, in den Verdünnungen von ca. 800—2000 Liter sind die Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ schon fast gleich $\frac{v_1}{v}$. Die Zunahme von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ ist somit eine fortwährende, nicht nur in den konzentrierteren Lösungen, sondern auch in den verdünnteren, wo die Gleichung $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu^{v^2}} v = k$ zum Ausdruck kommen sollte.

Eine graphische Darstellung von (I) und (II) Dichloressigsäure zeigt, dass bei Säuren, welche in Alkohol so stark dissociiert sind, wie die Dichloressigsäure, die Bildung von Essigsäure (infolge der Einwirkung des Alkohols auf die *Pt*-Elektroden unter Zutritt der Luft) nicht mehr die Resultate beträchtlich beeinflussen; wir sind infolgedessen nicht imstande, die starke Zunahme der molekularen Leitfähigkeit auf die Bildung von Essigsäure auch bei bedeckten Elektroden noch zurückzuführen. Später werden wir sehen, dass dasselbe Resultat mit der Dichloressigsäure nach einer andern Methode erhalten wird, wo die Bildung der Essigsäure überhaupt nicht mehr möglich ist und folglich nicht mehr in Betracht kommt.

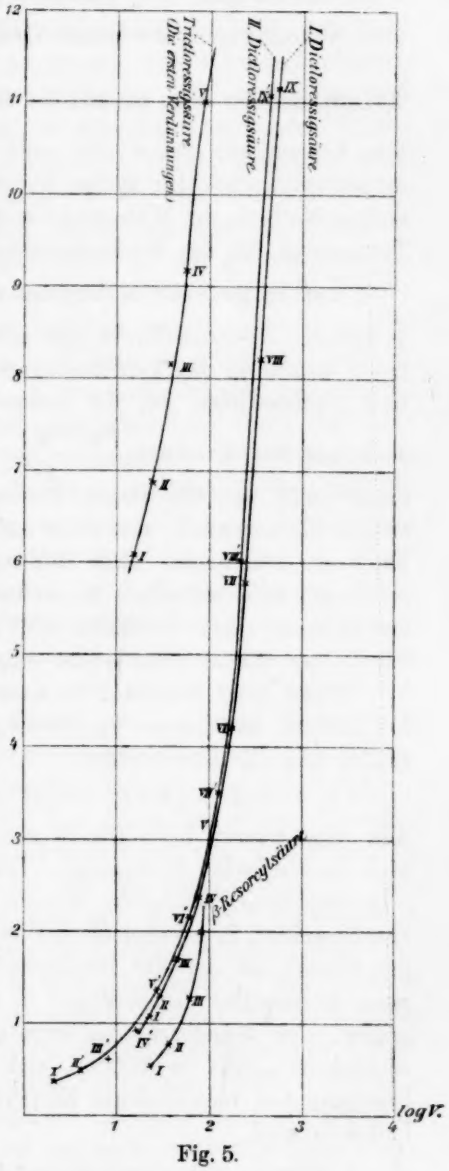


Fig. 5.

2. Noch mehr ist das der Fall mit der β-Resorcylsäure, bei welcher $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ fast proportional dem Volum zunimmt.

3. Bei der Trichloressigsäure haben wir in den Verdünnungen von ca. 20 bis 300 Liter für $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ Werte, die kleiner sind, als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$; der Wert von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ erreicht dann den Wert von $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, und überschreitet sogar diesen Wert etwas. Mit fortschreitender Verdünnung gelangen wir allmählich zu Beziehungen, welche durch das Verdünnungsgesetz mit Annäherung ausgedrückt werden können,

denn die Annahme, dass die obige μ_v bei der Trichloressigsäure gegen μ_∞ einen kleinen Wert bildet, ist angesichts der Untersuchungen von Völlmer („Die Salze in absolutem Alkohol") eine berechtigte; der ganze Gang der Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ steht aber in Widerspruch mit dem, was uns die Gleichung $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = k$ besagt. Nun können wir das wieder nicht auf experimentelle Schwierigkeiten zurückführen; wie ich später berichten werde, erhielt ich nach einer andern Methode der Widerstandsbestimmung und auch bei einer andern Temperatur für die Trichloressigsäure denselben Gang der Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$, und in grösseren Verdünnungen ergab sich dort noch mit grösserer Bestimmtheit, als hier, das Verdünnungsgesetz. Wir haben somit, da das Verdünnungsgesetz bei der Trichloressigsäure faktisch nachgewiesen ist, die konzentrierteren Lösungen bis 300 Liter noch mit der Gleichung $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = k$ in Einklang zu bringen. sonst bleibt uns die obigen Beobachtungen in den verdünnteren Lösungen als empirische und nicht auf theoretischer Grundlage basierende Thatsache anzusehen. Eine Erklärung für die hier gemachten Beobachtungen habe ich schon bei anderer Gelegenheit abgegeben (Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XXVI, S. 1782—1783) und ich glaube daher, hier darauf nicht weiter eingehen zu dürfen.

Es sei noch bemerkt: in wässeriger Lösung erhielt W. Ostwald für dieselbe molekulare Verdünnung für die Grösse des Dissociationsgrades folgende Reihenfolge:

$$CCl_3 . COOH > CHCl_2 . COOH > CH_2Cl . COOH > CH_3 . COOH.$$

Alle diese Säuren habe ich in absolutem Alkohol untersucht und erhielt ganz dieselbe Reihenfolge. Höchst merkwürdig aber ist, dass die β-Resorcylsäure, welche in Wasser zu den am stärksten dissociierten Säuren gehört, in Alkohol einen Dissociationsgrad gab, welcher beträchtlich kleiner als der der Dichloressigsäure ist. Es scheint somit, dass, wenn in derselben Körperklasse in Alkohol bezüglich des Dissociationsgrades, der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, analoge Gesetzmässigkeiten, wie in Wasser, sich ergeben werden, dieses mit dem Übergang von verschiedenen Körperklassen zu einander nicht mehr der Fall sein wird.

4. Für die Salzsäure erhielt ich in Alkohol ganz analoge Verhältnisse, wie in Wasser. Mit steigender Verdünnung gelangen wir zu

einem Werte der molekularen Leitfähigkeit, der mit weiterer Verdünnung sich nicht mehr ändert.

IX. Inwiefern kann nun die Methode von Kohlrausch zur Untersuchung schwach dissociierter Stoffe angewendet werden? Ich habe gezeigt, dass bei entsprechender Anpassung der Kohlrauschschen Methode und bei entsprechender Berücksichtigung der Fehlerquellen man zu brauchbaren Resultaten noch bei so schwach dissociierten Stoffen gelangen kann, wie das die Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Salzsäure in Alkohol sind; dagegen konnte ich bei sehr schwach dissociierten Säuren, wie das die Essigsäure, Monochloressigsäure, Bernsteinsäure, β-Resorcylsäure in Alkohol sind, auch bei der grössten Sorgfalt zu keinen Resultaten gelangen, auf welche man sich verlassen könnte. Obige Untersuchungen, sowie die von Völlmer, zeigen, dass im grossen und ganzen diejenigen Stoffe, welche in Wasser am stärksten dissociiert sind, auch in alkoholischer Lösung zu den am stärksten dissociierten Stoffen gehören, wenn auch die β-Resorcylsäure klar zeigt, dass hier a priori sich nichts mit Sicherheit voraussagen lässt. Die Methode von Kohlrausch wird somit noch mit Erfolg angewendet werden: bei der Untersuchung von Salzen, anorganischen Säuren, Basen in Äthylalkohol und nur ausnahmsweise bei organischen Säuren und Basen in Äthylalkohol; die Methode ven Kohlrausch wird dagegen keinen Erfolg haben bei der Untersuchung von organischen Säuren und Basen in Äthylalkohol (wenn man von den wenigen Ausnahmen absieht), bei den Untersuchungen überhaupt in anderen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol u. s. w. (siehe Kablukoff, diese Zeitschr. **11**, 49), da die zu messenden Werte der elektrischen Leitfähigkeit hier noch bedeutend kleiner sind, als in Äthylalkohol.

Es muss weiter bemerkt werden, dass schon bei meinen Lösungen in Äthylalkohol die Methode von Kohlrausch oft sehr zeitraubend ist und grosse Anforderungen an die Geduld des Experimentators stellt, wenn man brauchbare Resultate erhalten will; auch wird der bekannte Nachteil des schlechten Tonminimums bei höheren Widerständen, welcher der Methode eigen ist, durch die Graphitwiderstände nur teilweise gehoben (ziemlich gute Tonminimum erhielt ich nur bis 3000, 5000 Ohm), und die durch das schlechte Tonminimum erwachsende experimentelle Unsicherheit macht schon allein bei solchen Stoffen, wie Essigsäure, Monochloressigsäure, Bernsteinsäure die experimentellen Resultate unbrauchbar (oder höchstens sind sie nur noch von qualitativem Wert). Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass die Methode von Kohlrausch in den letzten Punkten noch verbesserungsfähig ist.

Nachdem der Versuch, die Methode von Kohlrausch den schwach dissociierten Stoffen anzupassen, namentlich bei den organischen Säuren (also auch Basen) gescheitert ist, war es bei der wichtigen Rolle, welche namentlich die organischen Säuren und Basen für die Theorie der Lösungen gespielt haben, dringend notwendig, nach einer andern Methode sich umzusehen, welche zu besseren Resultaten führen könnte. Die Prüfung und Ausarbeitung einer solchen mehr versprechenden Methode habe ich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. W. Ostwald unternommen, und die nächste Abhandlung soll einen Bericht über die von mir mit der andern Methode gemachten Erfahrungen enthalten.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium.

Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe.

Von

Mejer Wildermann.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Zweite Abhandlung.)

I. Einleitung. — II. Prinzip der Methode und ihre wesentlichen Züge. — III. Versuchsanordnung. — IV. Beschreibung einzelner Teile derselben. — V. Ausführung der Versuche. — VI. Die Berechnung der Resultate. — VII. Die Methode bei den wässerigen Lösungen. — VIII. Die Methode bei den alkoholischen Lösungen. — IX. Die Resultate bei den alkoholischen Lösungen und die Dissociationstheorie.

I. In meiner Abhandlung „Die Methode von Kohlrausch in ihrer Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissociierter Stoffe“ (Diese Zeitschrift **14**, 230) habe ich schon angegeben, dass bei entsprechender Berücksichtigung der Fehlerquellen man zu brauchbaren Resultaten mit der Methode von Kohlrausch noch bei so weit dissociierten Stoffen, wie Dichloressigsäure, Trichloressigsäure in Alkohol, gelangen kann, dass mittels derselben aber für die meisten organischen Säuren und Basen in Äthylalkohol, und um so mehr in anderen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Butylalkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol etc., keine brauchbaren Resultate mehr erhalten werden konnten. Es wurde dann noch darauf hingewiesen, dass auch bei solchen Stoffen, wie die Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, man nur mühevoll zu brauchbaren Resultaten gelangt, indem experimentelle Fehler, welche aus den nicht äusserst sorgfältig ausgewaschenen Elektroden, aus der Bildung von Essigsäure, aus dem schlechten Tonminimum entspringen und welche bei stärker dissociierten Stoffen nicht mehr ins Gewicht fallen, hier notwendigerweise noch sorgfältig vermieden werden müssen, dass die Methode von Kohlrausch infolgedessen hier sich als eine sehr zeitraubende und recht unbequeme ergiebt. Da nun die Vorzüge der Methode von Kohlrausch bei den stärker dissociierten Stoffen (wässerige Lösungen) — die Vermeidung der Polarisation und die bequeme Handhabung — hier teilweise schwinden, teilweise durch wesentliche Nachteile gehoben werden, so lag daher der Gedanke nahe, bei

den schwach dissociierten Stoffen eine andere Methode in Anwendung zu bringen, welche zwar nicht in solchem Masse die Polarisation vermeidet, wie die Kohlrausch'sche, aber auch die anderen in unserem Falle mehr wesentlichen Fehlerquellen (Bildung der Essigsäure, schlechtes Tonminimum) nicht hat, und jedenfalls eine mehr bequeme und rasche Handhabung gewährt. So konnte man erwarten, dass man mit der Methode von Fuchs, Horsford etc., möglicherweise einen besseren Erfolg erzielen kann. Indessen schlug mir Herr Prof. W. Ostwald vor, eine andere Methode zu prüfen und für schwach dissociierte Stoffe anzupassen, welche nicht nur manche Vorzüge vor den anderen bei den schwach dissociierten Stoffen versprach, sondern auch als wesentlich neue angesehen werden darf. In vorliegender Abhandlung teile ich die von mir erzielten Resultate mit; es ist mir dabei eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor W. Ostwald, für das rege Interesse und Wohlwollen, welche er mir während der experimentellen Durchführung vorliegender Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

II. Vorliegende Methode der Widerstandsbestimmung eines flüssigen Leiters beruht auf der Messung der Stromstärke. Schalten wir in einen Stromkreis eine Flüssigkeitszelle ein, so gilt der Satz, dass $i = \frac{E - e}{w + o}$, wo i die Intensität des Stromes, E die elektromotorische Kraft des Elementes und e diejenige der Polarisation, o der Widerstand der eingeschalteten Flüssigkeit und w derjenige des übrigen Schliessungskreises sind. Die elektromotorische Kraft der Polarisation macht es für nichtmöglich, die zu untersuchende Flüssigkeit an Stelle eines festen Leiters einzuschalten und aus den Stromintensitäten ohne weiteres auf den Wert des Widerstandes des zu untersuchenden flüssigen Leiters zu schliessen. Die Methoden der Widerstandsbestimmung eines flüssigen Leiters, welche auf Messung der Stromintensitäten beruhen, laufen daher alle dahin hinaus, die elektromotorische Kraft der Polarisation konstant zu halten (bei konstanter Stromstärke) und aus den Beobachtungen bei der Berechnung den Wert derselben zu eliminieren. In erster Linie ist hier die Methode von Horsford[1]), und dann in Anschluss an Horsford die Methoden von Becquerel[2]), Schmidt[3]), Wiedemann[4]), auch die Methode Sirks[5]) in Anschluss an Boscha zu erwähnen. Auf einer

[1]) Pogg. Ann. **70.**
[2]) Pogg. Ann. **70.**
[3]) Pogg. Ann. **107.**
[4]) Pogg. Ann. **99.**
[5]) Pogg. Ann. **137.**

solchen Elimination des Wertes e beruht auch die Methode von Becker[1]), welche indessen die Änderung des Wertes e mit der Änderung der Intensität des Stromes gar nicht berücksichtigt. Die Methoden von Horsford, Becquerel, Schmidt, Wiedemann, Becker haben noch ausserdem den allgemeinen Zug, dass sie bei den Messungen an Stelle des Widerstandes der zu messenden Flüssigkeitszellen einen gleichwertigen Rheostatwiderstand ein- oder ausschalten müssen, was schon von vorne herein eine Anwendung der Methoden für schwach dissociierte Stoffe nicht gut möglich macht. Etwas besser gestalten sich in dieser Hinsicht die Verhältnisse bei der Methode von Sirks, wo der eingeschaltete Widerstand einen Bruchteil des Widerstandes der Flüssigkeitszelle bilden kann.

Der Grundgedanke von W. Ostwald läuft nun auf ein ganz anderes Prinzip hinaus. Statt die Polarisation bei der Berechnung zu eliminieren, giebt er uns die Möglichkeit, dieselbe ganz zu vernachlässigen, indem er die elektromotorische Kraft der Polarisation auf den Bruchteil eines Prozentes der elektromotorischen Kraft des Elementes (eigentlich der Batterie) herunter zu bringen sucht.

In der Gleichung $i = \frac{E - e}{w + o + l}$ (I) (wo w der Widerstand des Elementes, o derjenige der eingeschalteten Flüssigkeit, l der Widerstand des übrigen Schliessungskreises) ist e gegenüber E von Bedeutung; das wird aber nicht mehr der Fall sein, wenn wir 20, 50, 100 Elemente hintereinander verbinden werden, denn die Gleichung lautet dann $i' = \frac{nE - e'}{nw + o + l}$ (II), und da n beliebig gross gewählt werden kann, so kann auch der Wert von nE gegenüber e' beliebig gross gemacht werden. Dadurch haben wir aber eine konstante elektromotorische Kraft erzielt, bei welcher die Polarisation von keinem wesentlichen Einfluss mehr ist, und dieses heisst nun, wir erhalten die Möglichkeit, die flüssigen Leiter ebenso direkt zu messen, wie die festen. Haben wir nun zwei Widerstände (beide flüssige, oder der eine flüssig, der andere fest) zu vergleichen, so haben wir die Gleichungen:

$$i = \frac{nE - e}{nw + o + l} \quad \text{(II')}$$

und

$$i' = \frac{nE - e'}{nw + o' + l} \quad \text{(II)}$$

---

[1]) Lieb. Ann. **73, 75.**

(wo o und o' der feste und flüssige, oder beide flüssige Leiter sind) und $\frac{i}{i''} = \frac{nE - e}{nE - e'} \cdot \frac{nw + o' + l}{nw + o + l}$ (III); aus (III) folgt, dass, wo e und e' gegen nE vernachlässigt werden können, $\frac{i}{i''} = \frac{nw + o' + l}{nw + o + l}$ (III').

Bei der Methode von Becker ist die unberechtigte Annahme gemacht, dass der Wert der elektromotorischen Kraft e mit der Änderung der Intensität des Stromes dieselbe bleibt, und da e, sowie e', sowie $e - e'$ gegenüber E bei ihm von Bedeutung sind, so leidet notwendigerweise die Methode sehr stark an der Genauigkeit. Hier aber ist die Änderung der Polarisation für uns von keiner wesentlichen Bedeutung, indem der Wert der elektromotorischen Kraft der Polarisation, ob grösser ob kleiner, nur einen Bruchteil eines Prozentes von nE bilden und in die Fehlergrenze eines guten Experimentes fallen darf. Da hier alles vom Verhältnis von e resp. e' zu nE abhängt, so ist klar, dass man um so bessere Resultate erhalten wird, je grösser n (die Zahl der Elemente in der Batterie) genommen ist, und je kleiner e resp. e' gehalten werden. Da nun der Wert von e resp. e' mit der Zunahme der Stromstärke (bis zu einem Maximum) wächst, so folgt aus (II) und (II'), dass je grösser die eingeschalteten Widerstände (fest und flüssig oder beide flüssig) o resp. o' gegenüber $nw + l$ sind, also je grössere Widerstände wir zu messen haben, um so besser wird sich eine Methode auf Grundlage des obigen Prinzips durchführen lassen.

Nun haben wir noch auf einen weiteren sehr wesentlichen Vorzug einer grösseren elektromotorischen Kraft (nE) speziell für unsere Zwecke, d. h. für die Untersuchung schwach dissociierter Stoffe hinzuweisen. Nehmen wir an, wir haben eine konstante elektromotorische Kraft aus einem Elemente geschaffen, so bietet uns doch eine konstante elektromotorische Kraft einer Batterie von n Elementen (hintereinander verbunden) den Vorzug, dass sie uns ermöglicht, viel grössere Widerstände in die Untersuchung hineinzuziehen. Unsere Gleichungen lauten in beiden Fällen:

$$i = \frac{E}{w + o + l} \quad (\alpha)$$

und

$$i'' = \frac{nE}{nw + o + l} \quad (\beta)$$

(wenn o der eingeschaltete Widerstand ist), und ist $w + l$ resp. $nw + l$ gegenüber o klein, so ist i'' fast n-mal so gross wie i, d. h. wir können bei (β) mit einem Widerstande, welcher n-mal so gross ist wie bei (α), dieselbe Stromintensität i von (α) erreichen. Mit der Schaffung

einer grösseren konstanten elektromotorischen Kraft ist uns infolgedessen auch die Möglichkeit gegeben, grössere Widerstände, und in viel weiteren Grenzen als bisher, auf Grund der Messung von Stromstärken zu bestimmen. Während die anderen Methoden, wie z. B. die Kohlrauschsche, für gut leitende Lösungen (wässerige Lösungen) anwendbar sind, giebt das Ostwaldsche Prinzip die Möglichkeit in erster Linie eine Methode für schlecht leitende Lösungen (alkoholische u. s. w.) zu gründen, und so einem dringenden Bedürfnis der physikalischen Chemie nachzukommen.

Aus der obigen Gleichung (III) folgt, dass, wo $nw + l$ gegenüber o resp. o' klein sind und vernachlässigt werden können, wir zu einem ganz einfachen Ausdrucke gelangen:

$$\frac{i}{i'} = \frac{o'}{o} \quad \text{(III'')},$$

und ist o der zu untersuchende Widerstand, o' der bekannte Vergleichswiderstand, $\frac{i'}{i}$ das Verhältnis der bei o' und o beobachteten Stromintensitäten (in Ausschlägen des Galvanometers gemessen), so ist

$$o = o' . \frac{i'}{i} \quad \text{(III''')}.$$

Die grosse elektromotorische Kraft giebt uns somit die Möglichkeit, die zu untersuchenden Flüssigkeiten oder Lösungen in Form von grösseren Widerständen entsprechend einzuschalten, die kleinen Stromstärken durch ein empfindliches Galvanometer zu messen und aus denselben, sowie aus dem bekannten Vergleichswiderstand auf den Wert des unbekannten Widerstandes der zu untersuchenden Flüssigkeit oder Lösung aufs einfachste zu schliessen. Dieses Verfahren erlaubt uns nicht nur schlecht leitende Flüssigkeiten oder Lösungen zu untersuchen, sondern auch die gut leitenden, indem wir diese letzteren nur in Form von grösseren Widerständen (in entsprechend engen und langen Kapillaren) anwenden müssen. Wie aber schon früher bemerkt, handelt es sich hier nicht darum, eine Methode für die gut leitenden Flüssigkeiten zu schaffen, wo wir ohnedem vorzügliche Methoden von Kohlrausch haben, sondern für die schwach leitenden Flüssigkeiten und Lösungen, welche die überwiegende Mehrzahl bilden und der Untersuchung unzugänglich blieben.

Bei der Kohlrauschschen Methode (diese Ztschr. **14**, 230 ff.) ergaben sich als wesentliche Schwierigkeiten: 1. das schlechte Tonminimum, 2. die

sehr mühsame und zeitraubende Reinigung der platinierten Elektroden. Hier kommt die erste Fehlerquelle nicht in Betracht und die zweite lässt sich leicht vermeiden: entsprechend dem Sinne der Methode können wir Kapillarröhren, welche in weitere (für die *Pt*-Elektroden bestimmte) Röhren eingeschmolzen sind, anwenden; der Widerstand der Lösung wird dann fast ausschliesslich durch den flüssigen Kapillarfaden bestimmt, und der Widerstand der Flüssigkeit in den weiteren Röhren, mag er sich durch die nichtgenügende Reinheit der platinierten *Pt*-Elektroden auch etwas ändern, kommt hier doch nicht mehr in Betracht. Abgesehen davon, dass hier ausserdem die *Pt*-Elektroden viel leichter und bequemer sich auswaschen lassen, haben wir in der grossen elektromotorischen Kraft den weiteren Vorteil die *Pt*-Elektroden unplatiniert zu lassen und dieselben durch ein einfaches Ausglühen sehr rasch in den reinsten Zustand zu bringen. Aus demselben Grunde konnten hier etwaige Änderungen der Konzentration an den *Pt*-Elektroden von keinem wesentlichen Einfluss sein. Der weitere Nachteil der platinierten Elektroden speziell bei den Lösungen in Äthylalkohol — die Bildung der Essigsäure infolge der Oxydation des Äthylalkohols — kommt hier auch nicht mehr in Betracht; bei Anwendung von blanken *Pt*-Elektroden findet diese Bildung nicht statt, und bei platinierten *Pt*-Elektroden ist diese Bildung von keinem wesentlichen Einfluss mehr.

Aus weiterem wird zu ersehen sein, dass bei der vorliegenden Methode nicht nur ein enormer Zeitgewinn gegenüber der früheren Methode bei den schwach leitenden Stoffen zu verzeichnen sei, indem wir hier statt 10—14 Tagen in einigen Stunden zu denselben Resultaten gelangen, sondern, dass dieselbe in dieser Beziehung die ältere Methode sogar bei stark dissociierten Stoffen übertrifft, wenn man die Zeit, welche zur Reinigung des Widerstandsgefässes auch dort erforderlich ist, in die Versuchszeit mit hineinschliesst. Und doch wird die Kohlrauschsche Methode in den wässerigen Lösungen (wenigstens vor der Hand) immerhin die beste bleiben, da es sich herausgestellt hat, dass das Wasser, sowie die wässerigen Lösungen auf das Glas einwirkt, und dass infolgedessen die Kohlrauschsche Methode hier die vorliegende an Genauigkeit übertrifft. Das ist aber nicht mehr der Fall bei anderen Lösungsmitteln, wie Alkohole, Äther, Benzol etc., und hier wird der vorliegenden Methode nicht nur eine grössere Bequemlichkeit, bessere Handhabung, sondern auch grösseres Mass an Genauigkeit zukommen.

III. Es soll nun zuerst die Versuchsanordnung kurz angegeben werden.

Der zur Ausführung der Messungen dienende Apparat besteht aus folgenden Teilen: B ist die Batterie, welche bei mir aus 100 Clark-Elementen, welche hintereinander verbunden sind, besteht; von B

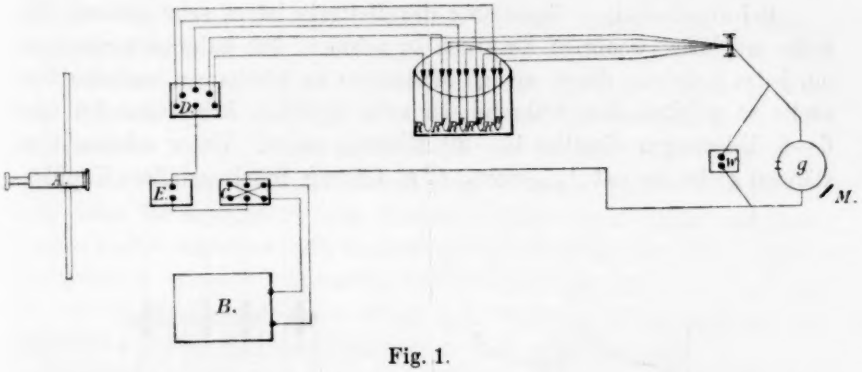


Fig. 1.

führen zwei Leitungsdrähte zu der Wippe C, welche als Stromwender dienen soll; von C führt der eine Leitungsdraht zum Spiegelgalvanometer G, der andere zu dem Stromschlüssel E, welcher seinerseits mit dem zweiten vielfachen Stromschlüssel D durch einen Leitungsdraht verbunden ist; von den einzelnen Hg-Näpfen des D führen einzelne Stücke Leitungsdraht zu den ersten Elektroden der Kapillarröhren R, R', R'' u. s. w., welche sich im Thermostaten (oder sonst Bade von konstanter Temperatur) befinden; von den zweiten Elektroden der Kapillarröhren R, R', R'' führen Leitungsdrähte zum Galvanometer, indem sie zuerst durch die Klemmschraube i verbunden sind; vor dem Galvanometer haben wir noch ausserdem eine Verzweigung mit einem Paraffinklotz W, welche durch einen Widerstand von 10, 20, 50 Ohm geschlossen werden kann. A ist Fernrohr und Skala.

IV. Über die einzelnen Teile des Apparates ist weiter zu bemerken:

Die Batterie, welche ich mir gebaut habe, bestand aus 100 Clark-Elementen, welche hintereinander verbunden waren (Fig. 2); die elektromotorische Kraft der Batterie war somit zwischen 140 und 150 Volt. Eine genauere Kenntnis der letzteren ist für unsere Zwecke ganz überflüssig, da dieselbe nicht in unsere Berechnung hineinkommt und ausserdem immer mehr oder weniger veränderlich ist. Ausser der kleinen Änderung mit der Zimmertemperatur ist besonders ihre Änderung bei starker Benutzung der Batterie in Rücksicht zu ziehen. Die Batterie

erholt sich aber, und es ist sehr gut, dieselbe von Zeit zu Zeit ganz ruhen zu lassen. Uns kommt es nicht auf die völlige Konstanz der Batterie während längerer Zeit an, sondern nur auf ihre Konstanz während der Zeit von ein paar Vergleichsmessungen, und dieser Anforderung entsprechen die Clark-Elemente vollständig.

Bei regelmässiger Benutzung der Batterie ist es sehr ratsam, dieselbe möglichst wenig in Anspruch zu nehmen. Ich habe es vorgezogen, ein jedes Rohr nur durch wenige Messungen zu bestimmen, und die Versuche so geleitet, dass während der acht täglichen Arbeitsstunden nach 6—8 Ablesungen dieselbe 15—20 Minuten ruhte. Unter solchen Umständen giebt ein mit $^1/_{100}$-norm. *ClK*-Lösung frisch gefülltes Kapillar-

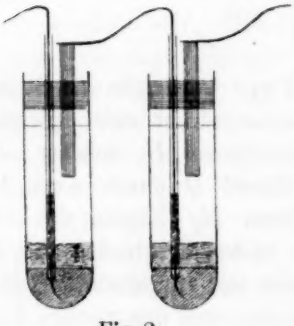


Fig. 2.

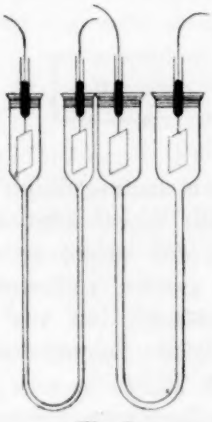


Fig. 3.

rohr immer während einer Zeit von mehreren Stunden fast denselben Ausschlag. Ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse infolge der Polarisation, welche bei einer solchen Batterie, wie die meinige, immerhin einen noch nicht ganz zu vernachlässigenden Wert bildet, so dass ich immer alles anwendete, um dieselbe möglichst klein zu halten (näheres bei den „Röhren“ und „Ausführung der Versuche“); ohne Zweifel werden die Verhältnisse infolge der Polarisation sich viel günstiger gestalten, wenn wir die Batterie aus einer noch grösseren Anzahl Elemente bauen werden.

Die Wippe *C*, sowie die Stromschlüssel *C* und *E* sind Paraffinklötze. Die Leitungsdrähte müssen gut isoliert sein.

Die Kapillarröhren ersetzen uns das Widerstandsgefäss, und mit *ClK*-Lösung gefüllt wurden sie ausserdem noch als Vergleichswiderstände benutzt. Man schmilzt eine Reihe U-förmig gebogene

Kapillarröhren von ca. 25—30 cm Länge und von verschiedenem Durchmesser ($^1/_3$, $^1/_2$, $^3/_4$, 1, $1^1/_2$ mm) in kurze weitere ($1^1/_2$—$2^1/_2$ cm Durchmesser) Röhren ein (Fig. 3); die kurzen Röhren werden, nachdem sie und die Kapillare mit der Flüssigkeit (bei den wässerigen Lösungen mittels Saugpumpe) gefüllt sind, mit gut passenden Korken (bei alkoholischen Lösungen Gummikorken), in welchen kurze enge Röhrchen mit eingeschmolzenen *Pt*-Elektroden befestigt sind, abgeschlossen. Aus diesen kurzen engen Röhren, welche mit etwas *Hg* gefüllt werden, führt der eine Leitungsdraht zu dem Stromschlüssel *E*, der andere zu dem Galvanometer. Die Elektroden bestanden aus blankem Platin und waren ca. 0·8—1 cm breit, ca. 1·7—2 cm lang. Direkte Versuche haben gezeigt, dass die Anwendung von blanken Elektroden an Stelle von platinierten keinen nennenswerten Einfluss auf die Resultate ausübt; es wurde infolgedessen von den platinierten Elektroden abgesehen. Besonders bei organischen Substanzen bietet dieses gute Vorteile, indem man die *Pt*-Elektroden durch Ausglühen momentan rein erhalten kann.

Die Benutzung von verschiedenen Kapillarröhren als Widerstandsgefässe bietet uns weitere Vorteile der Sicherheit und der Bequemlichkeit. Erstens braucht man nicht dieselben jedesmal auf ihre Widerstandskapazität zu bestimmen, sondern dieses mit ihnen nur ein für allemal zu unternehmen; zweitens sind wir dadurch in den Stand gesetzt, je nach den Verhältnissen dasjenige Rohr für den Versuch zu wählen, welches uns besser passt. Die Widerstandskapazitäten der Röhren können hier ausserdem der weitgehendsten Kontrolle unterworfen werden. Wir füllen dazu die verschiedenen Röhren mit derselben Flüssigkeit oder Lösung, bestimmen das Verhältnis der Widerstandskapazitäten oder direkter das Verhältnis der Stromintensitäten für jedes beliebige Röhrenpaar (z. B. I und II, I und III, I und IV, II und III, III und IV) und kontrollieren dann die Röhren durcheinander (wenn $\frac{\text{I}}{\text{II}} = a$, $\frac{\text{I}}{\text{III}} = b$, $\frac{\text{II}}{\text{III}} = c$ bei direkter Messung, so ist $\frac{\text{II}}{\text{III}}$ berechnet $= \frac{a}{b}$ und $\frac{a}{b}$ berechnet muss $= c$ beobachtet sein); wir können dann noch eine zweite, dritte Flüssigkeit oder Lösung in den Röhren untersuchen, und das Verhältnis der Stromintensitäten bei einem jeden einzelnen Röhrenpaar bei zwei verschiedenen Flüssigkeiten muss dasselbe sein u. s. w. Diese Kontrolle schützt vor etwaigen experimentellen Fehlern bei der Bestimmung der Widerstandskapazität und kann natürlich auch bei allen Messungen angewandt werden. Anderseits legt die Bestimmung der Widerstandskapazitäten der Röhren das Zeugnis für die Genauigkeit der Methode

selbst ab, inwiefern die Polarisation mit ihren Änderungen infolge der Änderung der Stromintensitäten etc. etc., bei der gegebenen Anzahl Elemente in der Batterie, von kleinem Einfluss sei.

Ziehen wir nun eine Lösung von bekanntem Widerstande (z. B. $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-norm. *ClK*-Lösung) als Vergleichswiderstand, z. B. in das Rohr *I* ein, und vergleichen wir die zu untersuchenden Lösungen von unbekanntem Widerstand in den Röhren II, III, IV etc., mit dem Rohre *I*, indem wir die ihnen zugehörenden Stromintensitäten messen, so sind wir imstande, die Widerstände der unbekannten Lösungen (unter Berücksichtigung der Widerstandskapazitäten der Röhren und der Empfindlichkeit des Galvanometers) auf den bekannten Widerstand der *ClK*-Lösung zu beziehen und in *Hg*-Einheiten auszudrücken. Ebenso wie das Rohr I können wir entsprechend den Verhältnissen ein mehr passendes Rohr (II oder III etc.) mit der $^1/_{100}$-norm. *ClK*-Lösung oder eine andere mehr passende Konzentration der *ClK*-Lösung oder irgend eine andere Lösung von bekanntem (grösserem resp. kleinerem) Widerstande als Vergleichswiderstand wählen — die Freiheit in der Wahl der passenden Vergleichswiderstände kann hier naturgemäss eine ausserordentlich grosse sein.

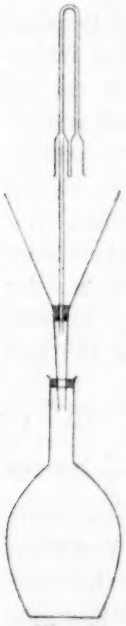


Fig. 4.

Hier sei noch bemerkt, dass auf die Sauberkeit der Kapillaren sehr viel acht zu geben ist. Man kocht die Kapillarröhren mit Wasserdampf aus (Figur 4); man darf nicht das beim Auskochen von Flaschen oder Röhren im Scheidetrichter sich ansammelnde Wasser in die Kochflasche zurückfliessen lassen, wenn man die Kapillaren oder Flaschen von Substanzen auskocht, welche mit Wasserdampf flüchtig sind. Man darf nicht die Lösungen (die zu untersuchenden sowie die als Vergleichswiderstände dienenden) in den Röhren längere Zeit stehen lassen; man erwärmt die Lösungen in den gewünschten Verdünnungen vorher im Thermostaten und bringt dieselben in die Kapillarröhren unmittelbar vor der Messung (dann kann man nach fünf bis zehn Minuten schon messen); besonders hat man sich in dieser Hinsicht bei den wässerigen Lösungen in acht zu nehmen.

Auch muss man sich vorher gut überzeugen, ob die Röhren mittels konzentrierter Säuren und längerem Kochen mit Wasserdampf gut ausgelaugt worden sind; viele meiner Versuche sind in der ersten Zeit (ca. zwei Monate) ganz unbrauchbar gewesen. Die Feststellung der Brauchbarkeit der Röhren geschieht am besten mit-

tels reinen Wassers — die Zunahme der Leitfähigkeit in grösseren Zeitintervallen wird dann zu einer recht langsamen. Mit den Lösungen steht es besser als mit reinem Wasser; die Kapillaren sollen aus möglichst hartem Glase gewählt sein; bei den weiteren Röhren ist der Nachteil kleiner als bei den engen. Eine gut ausgelaugte Kapillare lässt sich in 5 Minuten durch Wasserdampf von der in ihr gewesenen Säurelösung, wenn dieselbe nur flüchtig, vollständig auskochen.

Galvanometer. Damit die Polarisation möglichst klein gehalten wird, ist in erster Linie für kleine Stromintensitäten zu sorgen. Durch passende Wahl der Kapillarröhren kann man dieselben klein halten und die kleinen Stromintensitäten durch empfindliches Galvanometer messen. Kleine Stromintensitäten waren uns noch aus dem Grunde notwendig, da die Wärmeentwickelung in dem Stromkreise, in dem Widerstandsrohr möglichst klein gehalten werden sollte.

Ich benutzte das Spiegelgalvanometer von Wiedemann, und ich steigerte sehr seine Empfindlichkeit durch Astasieren mittels Magneten (der Magnet muss während der Messungen gut befestigt sein, am besten am Tische, wo das Galvanometer eingestellt ist, mittels Siegellack). Durch Anwendung von einer, zwei, drei oder vier Spulen (eventuell noch unter Benutzung von Nebenschlüssen mit eingeschalteten Widerständen von *a*, *b*, *c* Ohm) kann man auch eine ganze Reihe von Verdünnungen noch in demselben Rohr untersuchen, und für verschieden grosse Stromintensitäten eine genügende Verschiebung der Skala bei den Ablesungen bewirken. Wir erreichen für die Ablesung dadurch auch teilweise dasselbe, was mit den Röhren von verschiedener Kapazität. Indessen darf davon nur beschränkter Gebrauch gemacht werden, besonders bei einer Batterie (wie die meinige), bei welcher die Polarisation noch immer von einem nicht zu vernachlässigenden Einfluss sei. Richtiger ist in diesem Falle die Empfindlichkeit des Galvanometers gleich zu halten und bei den verschiedenen Verdünnungen die Stromintensitäten durch Regulierung der Kapillarröhren möglichst gleich zu halten; ich habe infolgedessen die Spiralen auf der Kupferhülse des Wiedemannschen Galvanometers (ebenso wie den Magneten) ein für allemal befestigt und nur noch eine verschiedene Zahl von Spulen benutzt (nur selten benutzte ich auch Nebenschlüsse). Die Verschiebung der Skala muss genügend gross gehalten werden, dass die Ablesungsfehler nur auf ein paar Zehntel Prozent des gemessenen Wertes reduziert werden; die Verschiebung der Skala soll aber zu einer recht raschen (so lange das Ablesen aus der Skala noch gut möglich ist) gemacht werden, damit der Strom möglichst kurz dauert.

V. Ausführung der Versuche.

Die zu untersuchenden Lösungen werden für sich in allen Verdünnungen in gut ausgekochten Kölbchen dargestellt und gut geschlossen (Gummipfropfen). Bei der Untersuchung von Stoffen, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, geht man besser von verdünnteren zu konzentrierteren Lösungen über, da dasselbe Rohr oft bei demselben Stoff mehrere Mal mit Vorteil gebraucht werden kann; bei der Untersuchung von Stoffen, welche mit Wasserdampf flüchtig sind (z. B. Essigsäure, Trichloressigsäure etc.), geht man bequemer von konzentrierteren zu verdünnteren Lösungen über, indem man die weiteren Verdünnungen jedesmal nur mehr oder weniger unmittelbar vor der Messung derselben ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) darstellt. Man lässt zuerst die zu untersuchenden Lösungen in zwei Verdünnungen, sowie die als Vergleichswiderstand dienende Lösung ($^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-normal *ClK*) in Kölbchen im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur (bei mir 25°) sich erwärmen; man geht dann zur Anfertigung von zwei Kapillaren für die Messung (die eine mit der $^1/_{100}$-normal *ClK*-Lösung soll als Vergleichswiderstand dienen und in der zweiten soll eine Verdünnung des Stoffes untersucht werden) in folgender Weise über: man saugt mehrere Mal einige Kubikcentimeter von der auf die gewünschte Temperatur (25°) gebrachten Lösung durch die mit Wasserdampf aufgekochte Kapillare durch, füllt sie schliesslich mit der Lösung, schliesst gut mit den Gummipfropfen (in welchen die *Pt*-Elektroden sich befinden) von der Luft ab, bringt sie in den Thermostaten, damit die Lösung in den Kapillaren wieder die gewünschte Temperatur (von 25°) annimmt, und nach 10 Minuten sind die Kapillarröhren schon für die Messung fertig. Während die Kapillarröhren sich im Thermostaten erwärmen, wird eine weitere Verdünnung in einem Kölbchen dargestellt und in den Thermostaten gebracht; gleichzeitig nimmt man das schon ausgekochte Kapillarrohr (Fig. 4) ab (es genügen einige Minuten zum Auskochen), lässt sie abkühlen und setzt ein anderes Kapillarrohr zum Auskochen mit Wasserdampf auf. Indessen sind die zwei Kapillarröhren in dem Thermostaten genügend erwärmt und für die Messung fertig. Bei den Messungen begnügt man sich mit 3, 4 Ausschlägen rechts und links, damit die Polarisation und Erwärmung der Leiter möglichst vermieden werden. Man wäscht dann und füllt das schon abgekühlte ausgekochte Kapillarrohr mit der nächsten Verdünnung, zieht von neuem durch das alte *ClK*-Rohr einige ccm von der *ClK*-Lösung durch, bringt dieselben in den Thermostaten, und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

(Was die Einstellung des Galvanometers, des Fernrohrs und der

Skala anbelangt, siehe die Lehrb. d. Physik; über Thermostaten siehe diese Zeitschr. **2**, 565.)

Aus obigem ist ersichtlich, dass die Manipulationen bei einmal eingestellten Galvanometer und Skala, bei einmal für allemal bestimmten Kapazitäten der Röhren, sehr einfach und bequem sind; bei den Messungen selbst hat man nur die Röhren und die Spulen des Galvanometers zu kombinieren und mit dem Stromschlüssel E zu manipulieren. In der Zeit von einigen Stunden kann man ziemlich bequem 10 bis 12 Verdünnungen darstellen und untersuchen.

Bei den alkoholischen Lösungen ist eine rasche Manipulation während der Darstellung der Verdünnungen und des Füllens der Kapillarröhre notwendig; man erleichtert sich die Aufgabe, indem man sich mit einem Alkohol von der Leitfähigkeit 0·6 bis $0{\cdot}9.10^{-10}$ (bei 25°) begnügt, und nicht mit einem Alkohol operiert, der in seiner Leitfähigkeit leicht veränderlich ist. Auch darf besonders darauf hingewiesen werden (und besonders bei den wässerigen Lösungen), dass in die Kapillarröhren schon vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmte Lösungen hineingebracht und in denselben nur die notwendigste Zeit (zehn bis fünfzehn Minuten) gehalten werden dürfen (man darf also nicht die Lösungen in den Kapillarröhren selbst auf mehrere Grade erwärmen lassen).

Speziell für meine Versuche habe ich noch zu bemerken, dass sie durch den raschen Wagenverkehr in der Strasse hier und da an Genauigkeit leiden mussten, und ich glaube daher, dass unter besseren Umständen man auch zu besseren Resultaten gelangen kann.

VI. Die Berechnung der Beobachtungen.

Aus folgendem ist zu ersehen, dass schon bei einer verhältnismässig kleinen Zahl von Kapillarröhren und auch nur unter beschränkter Änderung der Empfindlichkeit des Galvanometers man schon die Leitfähigkeiten in sehr weiten Grenzen untersuchen kann. Nur bei dem Übergang von stark leitenden Lösungen (wässerige Lösungen) zu sehr schwach leitenden (z. B. alkoholische Lösungen von organischen Säuren) wird man den Grad der Empfindlichkeit des Galvanometers mittels des Magneten ändern müssen.

Bei der Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers bei verschiedener Zahl von angewandten Spulen (bezeichnen wir eine jede Spule durch ihre besondere Nummer I resp. II, resp. III, resp. IV, so benutzt man natürlich bei der Messung entweder nur I oder nur I + II, oder nur I + II + III, oder alle zusammen) erhielt ich folgende Resultate:

Angewandte Lösung	Empfindlichkeit des Galvanom.: Rohr I 1 Sp. gab den Ausschlag:	Nummer des Rohres	Zahl der Spulen	Galvanom.-Ausschlag rechts u. links	also	
$^1/_{100}$-norm. *ClK* (älterer Versuch)	—	III	1 Sp. (I)	27.94	$\frac{\text{III } 2\text{ Sp.}}{\text{III } 1\text{ Sp.}} = 1.983$	$\frac{2\text{ Sp.}}{1\text{ Sp.}} = 1.984$
			2 Sp. (I + II)	55.40		
$^1/_{2\cdot5\cdot10}$-norm. Essigsäure 13. Juli		VI	1 Sp. (I)	26.27	$\frac{\text{VI } 2\text{ Sp.}}{\text{VI } 1\text{ Sp.}} = 1.986$	
			2 Sp. (I + II)	52.17		
$^1/_{30}$-norm. Essigsäure 27. Juli	37.02	VI	2 Sp. (I + II)	29.97	$\frac{\text{VI } 4\text{ Sp.}}{\text{VI } 2\text{ Sp.}} = 2.001$	$\frac{4\text{ Sp.}}{2\text{ Sp.}} = 1.998$
			4 Sp.	59.98		
$^1/_{8\cdot21}$-norm. Bernsteinsäure 28. Juli	37.41	III	2 Sp. (I + II)	20.195	$\frac{\text{III } 4\text{ Sp.}}{\text{III } 2\text{ Sp.}} = 1.995$	
			4 Sp.	40.285		

Nur in seltenen Fällen wurde der Ausschlag des Galvanometers noch dadurch verkleinert, dass die Abzweigung *w* durch einen Widerstand (ca. 20 Ohm) geschlossen wurde.

$^1/_{100}$-norm. *ClK* 26. Juli	—	I	1 Sp. (I)	37.15	$\frac{\text{I } \frac{4\text{ Sp.}}{20\text{ Ohm}}}{\text{I } 1\text{ Sp.}} = 1.888$	$\frac{\frac{4\text{ Sp.}}{20\text{ Ohm}}}{1\text{ Sp.}} = 1.885$
			4 Sp.			
			20 Ohm (in der Abzweigung)	7.015		
$^1/_{240}$-norm. Essigsäure 26. Juli	37.10	X.	1 Sp. (I)	47.954	$\frac{\text{X } \frac{4\text{ Sp.}}{20\text{ Ohm}}}{\text{X } 1\text{ Sp.}} = 1.881$	
			4 Sp.			
			20 Ohm	9.02		

Die Bestimmung der Widerstandskapazitäten der Röhren geschah, wie auf Seite 255 angegeben wurde. Da bei der Ausmessung der Röhren wässerige Lösungen zur Anwendung kommen mussten und das Wasser auf das Glas einwirkt, so betrugen die Abweichungen der Beobachtungen voneinander 0·3—0·4 Prozent, hier und da waren sie auch grösser. Ich war daher gezwungen auch bei Befolgung aller eben angegebenen Vorsichtsmassregeln eine grössere Zahl Messungen zu unternehmen und auf diese Weise die Beobachtungsfehler zu reduzieren. Ich begnüge mich daher schon die Resultate mitzuteilen, und auch diese nur für diejenigen Röhren, welche später zur Anwendung kamen (die Nrn. der Röhren sind jedoch beibehalten). Setzt man den Ausschlag des Rohres I 1 Sp. gleich 1, so sind die Ausschläge: VIII 1 Sp. = 1·073, VII 1 Sp. = 1·534, VI 1 Sp. = 1·895; IX 1 Sp. = 11·01, X 1 Sp. = 17·40, XI 1 Sp. = 27·97. Die Widerstandskapazitäten der Röhren sind somit (da die Kapazität des Rohres I 1 Sp. gleich 1 gesetzt ist), bei: VIII 1 Sp. = 1 : 1·073, VII 1 Sp. = 1 : 1·534 etc.

Diese 6—7 Röhren genügen nun, unter Berücksichtigung der Werte

der Spulen (siehe oben), um die Messungen des Widerstandes in sehr weiten Grenzen unternehmen zu können. Wir erhalten so folgende Skala (Rohr I 1 Sp. ist gleich 1 gesetzt, die anderen Röhren unter Benutzung von einer verschiedenen Zahl von Spulen sind auf I 1 Sp. bezogen).

$I^{1\,Sp.} = 1$	$I^{2\,Sp.} = 1{\cdot}984$	$I^{4\,Sp.} = 3{\cdot}968$	$I^{\frac{4\,Sp.}{20\,Ohm}} = \mathbf{0{\cdot}1885}$
$\frac{VIII^1}{I^1} = 1{\cdot}073$	$\frac{VIII^2}{I^1} = 2{\cdot}129$	$\frac{VIII^4}{I^1} = 4{\cdot}258$	$\frac{VIII^{4/20}}{I^1} = 0{\cdot}2023$
$\frac{VII^1}{I^1} = 1{\cdot}534$	$\frac{VII^2}{I^1} = 3{\cdot}044$	$\frac{VII^4}{I^1} = 6{\cdot}087$	$\frac{VII^{4/20}}{I^1} = 0{\cdot}2892$
$\frac{VI^1}{I^1} = 1{\cdot}895$	$\frac{VI^2}{I^1} = 3{\cdot}760$	$\frac{VI^4}{I^1} = 7{\cdot}520$	$\frac{VI^{4/20}}{I^1} = 0{\cdot}3572$
$\frac{IX^1}{I^1} = 11{\cdot}01$	$\frac{IX^2}{I^1} = 21{\cdot}84$	$\frac{IX^4}{I^1} = 43{\cdot}69$	$\frac{IX^{4/20}}{I^1} = 2{\cdot}070$
$\frac{X^1}{I^1} = 17{\cdot}40$	$\frac{X^2}{I^1} = 34{\cdot}52$	$\frac{X^4}{I^1} = 69{\cdot}04$	$\frac{X^{4/20}}{I^1} = 3{\cdot}280$
$\frac{XI^1}{I^1} = 27{\cdot}97$	$\frac{XI^2}{I^1} = 55{\cdot}50$	$\frac{XI^4}{I^1} = \mathbf{111{\cdot}0}$	$\frac{XI^{4/20}}{I^1} = 5{\cdot}272$

Hier haben wir schon eine Skala von Galvanometerausschlägen, welche zwischen 0·1885 und 111 liegen, und

$$\frac{XI^4}{I^{\frac{4\,Sp.}{20}}} = \mathbf{588.8.}$$

Bei meinen Versuchen benutzte ich das Rohr I 1 Sp. mit einer $^1/_{100}$-normal *ClK*-Lösung als Vergleichswiderstand. Unter Benutzung der obigen Tabelle ist nun die Berechnung der Resultate sehr einfach:

Sei z. B. die Lösung, welche wir untersuchen, eine alkoholische und sei sie $\frac{1}{124{\cdot}6}$-normal ($V = 124{\cdot}6$), diese gab im Rohr IX bei 2 Spulen (der Ausschlag des Galvanometers muss genügend gross sein), z. B. einen Ausschlag des Galvanometers von 20·25. Das gleichzeitig untersuchte Rohr I 1 Sp. mit der $^1/_{100}$-normalen *ClK*-Lösung hat bei derselben Temperatur (25°) z. B. einen Ausschlag von 53·3 gegeben. Dann berechnet sich die unbekannte molekulare Leitfähigkeit der Lösung (in IX) in folgender Weise:

Die zu untersuchende Lösung gab in IX 2 Sp. den Ausschlag 20·25, in dem Rohre I 1 Sp. hätte sie einen 21·84 mal kleineren Ausschlag gegeben $\left(\text{siehe obige Tabelle } \frac{IX^2}{I^1}\right)$, d. h. $\frac{20{\cdot}25}{21{\cdot}84}$; das Verhältnis des Ausschlages der zu untersuchenden Lösung zu dem Ausschlage der $^1/_{100}$-

normalen ClK-Lösung (53·3) ist somit $\frac{20{\cdot}25}{21{\cdot}84.\ 53{\cdot}3}$, und da die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{100}$-normal ClK-Lösung bei 25° gleich 132·3 ist, und das Volum der zu untersuchenden Lösung = 124·6 ist, so ist die molekulare Leitfähigkeit der untersuchten Lösung $= \left(\frac{20{\cdot}25}{21{\cdot}84.\ 53{\cdot}3}\right) \times \frac{132{\cdot}3.\ 124{\cdot}6}{100}$. Bei dieser Berechnung ist noch keine Korrektion des Lösungsmittels eingeführt (der Ausdruck in den Klammern), und der wirkliche Ausdruck für die molekulare Leitfähigkeit wird daher sein $\left(\frac{20{\cdot}25}{21{\cdot}84} - k\right) \frac{1}{53{\cdot}3 - k'} \cdot \frac{132{\cdot}3.\ 124{\cdot}6}{100}$, wo k und k' zwei für alle Verdünnungen konstante Werte sind und k gleich dem Ausschlage des Lösungsmittels der untersuchten Lösung im Rohr I′, und k' gleich dem Ausschlage des Lösungsmittels derjenigen Lösung (hier Wasser), welche als Vergleichswiderstand dient; so z. B. gab der reine Alkohol in XI 4 Sp. den Ausschlag 4·16, auf I 1 Sp. reduziert ist $k = \frac{4{\cdot}16}{111} = 0{\cdot}0375$; k' macht bei einer $^1/_{100}$-normal ClK-Lösung fast $^1/_{10}$ Prozent aus. Die molekulare Leitfähigkeit der untersuchten Lösung ist somit in dem obigen Falle z. B.

$$\mu = \left(\frac{20{\cdot}25}{21{\cdot}84} - 0{\cdot}0375\right) \frac{1}{53{\cdot}27} \cdot \frac{132{\cdot}3.\ 124{\cdot}6}{100} =$$

$$= (A - 0{\cdot}0375) \frac{1}{53{\cdot}27} \cdot 1{\cdot}323\ V,$$

man hat also nur A zu bestimmen und das Volum V einzusetzen (wenn 53·27 unverändert geblieben ist).

Eine Bemerkung muss hier über die Korrektion des Lösungsmittels noch gemacht werden. Der grosse Vorzug der vorliegenden Methode in dieser Beziehung gegenüber den früheren Methoden, insbesondere bei schwach dissociierten Stoffen, liegt klar auf der Hand. Bei jenen fällt bei der Messung des Widerstandes des Lösungsmittels ein kleiner Fehler in der Ablesung schon mit einigen Prozent Fehler für das Lösungsmittel ins Gewicht; dieser Fehler multipliziert sich bei der Korrektion mit der Verdünnung; wenn ausserdem das Tonminimum, wie das bei Lösungsmitteln, bei welchen man höhere Widerstände anzuwenden gezwungen ist, der Fall ist, auch nicht besonders gut ist, und die Leitfähigkeit der Lösungen selbst auch noch klein ist, so ist klar, dass die Korrektion des Lösungsmittels allein schon genügt, um die für den aufgelösten Stoff erhaltenen Resultate ganz unbrauchbar und unsicher zu machen (z. B. bei Essigsäure, Bernsteinsäure in Alkohol).

Hier dagegen bestimmen wir die Leitfähigkeit des Lösungsmittels in einem Rohr von möglichst kleiner Kapazität unter Benutzung aller Spulen, so dass wir einen Ausschlag von 5·10 cm haben; schon bei dieser Ablesung kann der gemachte Fehler nur den Bruchteil eines Prozents von dem Gesamtwert der Leitfähigkeit des Lösungsmittels bilden, ist somit schon in der verdünntesten Lösung bei dem Werte, welcher der Lösung zukommt, zu vernachlässigen, um so mehr also ist das der Fall mit den konzentrierteren Lösungen, wo dieser Fehler immer weniger in Betracht kommt.

VII. Die Methode bei den wässerigen Lösungen.

Bei den wässerigen Lösungen wird die vorliegende Methode durch die Einwirkung des Wassers auf die Glaswände der Kapillarröhren benachteiligt. Damit man sich über diese Einwirkung ein Bild macht, möge folgender Versuch mitgeteilt werden: Am 21. Juli erhielt ich für das Wasser in Rohr XI 4 Sp. den Ausschlag 10·41 cm, in Rohr VI 4 Sp. 1·27 cm (rechts und links), das Wasser wurde in den Röhren bis den 25. Juli gelassen, und gab: in Rohr XI 4 Sp. 13·64 cm, in Rohr VI 4 Sp. 4·02 cm. Die Zunahme ist grösser in den engen Röhren, da mehr Wandfläche auf dasselbe Volum Wasser kommt, und wird wohl in der ersten Zeit auch am grössten sein. Nehmen wir nun auch an, dass die Zunahme der Leitfähigkeit der Zeit proportional wäre, so ist diese Zunahme im Rohr XI 4 Sp. in einer Stunde schon 0·32 %, in 10 Minuten aber (das ist die Dauer des Versuches) nur noch 0·05 %. Wir bestimmen somit die Leitfähigkeit des Wassers genau. Nun aber ist die Zunahme der Leitfähigkeit des Wassers in verschiedenen Röhren verschieden, und wenn auch diese Zunahme für sich in den verschiedenen Röhren für das reine Wasser bestimmt werden könnte, so wären wir doch nicht imstande, aus der Zunahme der Leitfähigkeit des reinen Wassers auf die Zunahme derselben bei dem Wasser, in welchem Stoffe aufgelöst sind, zu schliessen; es ergiebt sich namentlich, dass die Salzlösungen, Säurelösungen etc. (zum Vorteil der Methode) nicht so rasch an der Leitfähigkeit zunehmen als reines Wasser, und auch verschieden zunehmen, je nach Konzentration und der Natur des aufgelösten Stoffes. Die Zeit aber, welche man die Lösungen in den Röhren lässt, sowie der Umstand, dass die in Wasser aufgelösten Stoffe im grossen und ganzen solche Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten geben, dass diejenige des Wassers überhaupt nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Leitfähigkeit bildet, zeigen aber schon von vorne herein, dass auch bei den wässerigen Lösungen in den überaus meisten Fällen die

Resultate durch die Einwirkung des Wassers auf die Glaswände der Kapillarröhren nicht viel beeinflusst sein können. Ich werde bald zeigen, dass auch bei Stoffen, welche in Wasser verhältnismässig noch schwach dissociiert sind, wie die Essigsäure, noch recht gute Resultate erhalten werden.

Die Einwirkung des Wassers wird noch weiter bekämpft werden können durch Anwendung von Porzellanröhren an Stelle von Glasröhren, da das Wasser auf Porzellan viel weniger einwirkt, als auf Glas. Auch kann man noch die Zunahme einer jeden Konzentration in dem gegebenen Rohr näher bestimmen, d. h. nach der ersten Messung in 10, dann 20 Minuten die Messungen wiederholen, und so auch für die ersten 10 Minuten (vor der ersten Messung) eine Korrektion anführen (ich selber habe die dazu notwendigen Versuche nicht angestellt).

Für das Wasser erhielt ich in Rohr X 4 Sp. den Ausschlag (rechts und links) 5·53 (in derselben Zeit gab $^1/_{100}$-n. *ClK*-Lösung in I 1 Sp. den Ausschlag 37·41), also ist mit Bezugnahme der Tabelle Seite 261 der Ausschlag des Wassers in Rohr I 1 Sp. = 0·0801. Die spezifischen Leitfähigkeiten des von mir benutzten Wassers, wenn wir die molekulare Leitfähigkeit einer $^1/_{100}$-n. *ClK*-Lösung bei 25° gleich 132·4 setzen, ist somit gleich $2{\cdot}83.10^{-10}$ (bei 25°).

In den folgenden Tabellen steht unter *N* das angewandte Rohr, unter *A* der beobachtete Ausschlag rechts und links (Mittelwert aus mehreren Beobachtungen), und *A* in I 1 Sp. steht der Ausschlag, welchen die betreffende Lösung in dem Rohr I 1 Sp. geben würde

$$\left(\text{ist} = \frac{A}{\text{die entspr. Zahl aus Tabelle S. 261}}\right),$$

unter $A_I{}^1$ korr. ist der Ausschlag der Lösung im Rohr I 1 Sp., wenn der dem Wasser in Rohr I 1 Sp. zukommende Ausschlag (hier 0·0801) von dem Gesamtwerte in A_I 1 Sp. abgegzogen ist, *T* die beobachtete Temperatur im Anfang und Schluss des Experimentes, *V* ist das Volum, in welchem ein Grammmolekül aufgelöst ist, μ ist die molekulare Leitfähigkeit der betreffenden Lösung (wird berechnet wie Seite 262 angegeben ist), $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, *K* ist gleich $\frac{m^2}{(1-m)\,v}$.

Bernsteinsäure, $\mu_\gamma = 356$.

Es wurde 1·4377 g Bernsteinsäure in 100 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung war also $v = 8{\cdot}210$. Es wurden folgende Verdünnungen untersucht: in VIII: $\frac{1}{8{\cdot}21.2} = v$, VII: $v = \frac{1}{8{\cdot}21.2^2}$; VI: $v = \frac{1}{8{\cdot}21.2^3}$; dann wieder VI: $v = \frac{1}{8{\cdot}21.2^4}$; IX: $\frac{1}{8{\cdot}21.2^5}$; X: $\frac{1}{8{\cdot}21.2^6}$.

Ich habe zwei Reihen mit denselben Lösungen an demselben Tage angestellt:

N	A	A in I 1 Sp.	korr. A in I 1 Sp.	T[1])	v	μ_v	m	$k.10^5$	$^1/_{100}$-n. ClK in I 1 Sp.
VIII 2 Sp.	41·77	19·62	19·54	25·05 — 24·95	16·42	11·35	3·188	639	$^1/_{100}$-n. ClK gab Ausschläge 37·49 bis 37·41
VII 2 Sp.	42·16	13·85	13·77	25·05 — 24·95	32·84	16·00	4·490	*643*	
VI 2 Sp.	36·23	9·636	9·556	25·05 — 24·95	65·68	22·22	6·241	633	
VI 2 Sp.	25·345	6·741	6·661	25 — 24·95	131·4	30·96	8·698	630	
X 1 Sp.	51·74	4·700	4·620	25·	262·8	42·95	12·05	628	
XI 1 Sp.	56·435	3·243	3·163	25	525·6	58·82	16·52	622	
VIII 2 Sp.	41·82	19·64	19·56	25·03 — 25	16·42	11·37	3·194	641	
VII 2 Sp.	42·11	13·83	13·75	25	32·84	15·98	4·488	*642*	
VI 2 Sp.	36·215	9·633	9·553	25	65·68	22·21	6·237	632	
VI 2 Sp.	25·355	6·743	6·663	25·1 — 25·04	131·4	30·97	8·700	631	
IX 1 Sp.	51·77	4·702	4·622	25·04 — 25	262·8	42·97	12·07	630	
X 1 Sp.	56·255	3·233	3·153	25	525·6	58·64	16·47	618	

Essigsäure.

Die Essigsäure war 0·1333 normal, also $v = 7·5$. Es wurden folgende Verdünnungen untersucht: in VIII: $\frac{1}{7·5.2}$, in VI: $\frac{1}{7·5.2^2}$, in VII: $\frac{1}{7·5.2^3}$, in VI: $\frac{1}{7·5.2^4}$, in IX: $\frac{1}{7·5.2^5}$, in X: $\frac{1}{7·5.2^6}$.

Auch hier sind an demselben Tage zwei Reihen gemacht worden.

N	A	A in I 1 Sp.	korr. A_1 I	T[1])	v	μ_v	m	$k.10^5$	$^1/_{100}$-n. ClK in I 1 Sp.
VIII 4 Sp.	47·24	11·09	11·01	25	15	5·853	1·608	175	$^1/_{100}$-n. ClK gab Ausschlag 37·43 korr. 37·35
VI 2 Sp.	30·00	7·978	7·898	24·96	30	8·40	2·308	182	
VII 4 Sp.	34·07	5·597	5·517	25	60	11·73	3·222	179	
VI 4 Sp.	29·33	3·900	3·820	25	120	16·40	4·505	177	gab Ausschlag 37·10 korr. 37·02
IX 1 Sp.	30·20	2·743	2·663	25	240	22·86	6·280	175	
X 1 Sp.	34·023	1·955	1·875	25·05	480	32·20	8·846	179	
VIII 4 Sp.	46·845	11·00	10·92	24·95—24·9	15	5·805	1·595	172	37·43 korr. 37·35
VI 2 Sp.	29·97	7·970	7·89	25	30	8·398	2·307	182	
VII 4 Sp.	33·89	5·568	5·488	25—24·95	60	11·67	3·202	177	
VI 4 Sp.	29·29	3·896	3·816	25	120	16·38	4·500	177	37·10 korr. 37·02
IX 1 Sp.	30·234	2·746	2·666	24·95	240	22·89	6·288	176	
X 1 Sp.	34·005	1·954	1·874	25	480	32·18	8·840	178	

[1]) Die Temperaturkorrektion habe ich nicht ausgeführt, da die Abweichungen von 25° zu klein; die Temperaturen sind aber auf jeden Fall angeführt.

Wir haben nun bei der Bernsteinsäure und bei der Essigsäure die zwei Versuchsreihen miteinander zu vergleichen, und ausserdem noch die hier erhaltenen Resultate mit den nach der Methode von Kohlrausch erhaltenen Resultaten in Parallele zu ziehen (die Werte unter $\mu_v(k)$ sind aus den Beobachtungen von W. Ostwald intrapoliert).

Bernsteinsäure bei 25°

v	μ_v I	μ_v II	μ_v (k)
16·42	11·35	11·37	11·45
32·84	16·00	15·98	16·05
65·68	22·22	22·21	22·51
131·4	30·96	30·97	31·30
262·8	42·95	42·97	43·80
525·6	58·82	58·64	60·4

Essigsäure bei 25°

v	μ_v I	μ_v II
15	5·853	5·805
30	8·40	8·398
60	11·73	11·67
120	16·40	16·38
240	22·86	22·89
480	32·20	32·18

Aus den letzten Tabellen ist zu ersehen, dass bei der Bernsteinsäure die beiden Versuchsreihen unter sich gut stimmen (mit Ausnahme $v = 525{\cdot}6$, wo die Differenz $= 0{\cdot}4\ \%$); bei der Essigsäure differieren sie voneinander fast überall um $0{\cdot}5\ \%$. Ich glaube das teilweise darauf zurückzuführen zu dürfen, dass die Essigsäure weniger dissociiert ist, als die Bernsteinsäure, und dass Wasser überhaupt bei der Essigsäure stärker auf das Glas wirkt, als bei der Bernsteinsäure. Indessen muss bemerkt werden, dass die Resultate bei den wässerigen Lösungen (soweit ich aus der Ausmessung der Röhren, aus der Bestimmung der Spulen und den sehr vielen anderen gemachten Beobachtungen schliessen kann) in der Regel nicht besser in den verschiedenen Reihen stimmen, als bei der Essigsäure, dass die Versuche mit der Bernsteinsäure hier zu den sehr gelungenen gezählt werden dürfen.

Bei dem Vergleiche der erhaltenen Resultate mit den von Ostwald nach der Methode von Kohlrausch erhaltenen Resultaten ergiebt sich bei der Essigsäure fast ein völliges Übereinstimmen, indem die Reihen untereinander nicht weniger differieren, als von den Beobachtungen von Ostwald. Statt Ostwalds Konstante 178 erhielt ich 177; dagegen weichen die Resultate bei der Bernsteinsäure von Ostwalds Beobachtungen bei den μ_v um $0{\cdot}5—1{\cdot}5\ \%$ (indem die Abweichungen mit steigender Verdünnung grösser werden, so dass ich unwillkürlich daran denken muss, ob ich nicht bei irgend einer Manipulation durch Zerstreutheit einen nichtgrossen Zahlenfehler beim Aufschreiben machte; möglicherweise war das Wasser ($2{\cdot}83.10^{-10}$) nicht frühe genug gemessen und zu hoch abgezogen; wäre das Wasser $2{\cdot}10^{-10}$, so hätten schon die Resultate miteinander gut übereingestimmt; es wird daher frühzeitig

sein, wie das die Versuche mit der Essigsäure zeigen, schon jetzt ohne weitere Prüfung dieses auf die Verschiedenheit der Methoden selbst zurückzuführen).

Jedenfalls ergiebt sich als unzweifelhaftes Ergebnis vorliegender Untersuchungen, dass die vorliegende Methode mit gutem Grunde an die Seite der Kohlrauschschen Methode auch für die Untersuchung von wässerigen Lösungen gestellt werden kann. Ich glaube jedoch meine Meinung, wenigstens vor der Hand, dahin aussprechen zu dürfen, dass die Kohlrauschsche Methode bei den wässerigen Lösungen sicherere Resultate liefert als die vorliegende, wenn auch nur schon aus dem Grunde, dass ein gutes Arbeiten mit dem Galvanometer immer besonders günstige Verhältnisse (Strassenverkehr etc.) erfordert. Anders bei anderen Lösungsmitteln, wie Alkohole, Äther, Kohlenwasserstoffe etc. Hier kann man aus Gründen, welche ich schon in meiner ersten Abhandlung erörtert habe, mit der Kohlrauschschen Methode nur unter besonderen Umständen zu guten Resultaten gelangen; vorliegende Methode dagegen ermöglicht die schwach dissociierten Stoffe, schlechtleitende Flüssigkeiten ebenso genau zu messen wie die stärker dissociierten Stoffe, hier wirken in den überaus meisten Fällen die Lösungsmittel auf die Glaswand nicht (oder nur äusserst wenig) ein, und wenn wir einmal nur imstande sind Resultate zu erhalten, welche sogar 2—3 % Fehler enthalten, so ist der Vorsprung der vorliegenden Methode gesichert. Ich gehe nun zu den Resultaten über, welche ich mit der vorliegenden Methode bei den alkoholischen Lösungen erhalten habe.

VIII. Die Methode bei den alkoholischen Lösungen.

Bei den alkoholischen Lösungen musste die Empfindlichkeit des Galvanometers gesteigert werden; diese Empfindlichkeit darf jedoch nicht weiter gesteigert werden, als das für sichere Beobachtungen noch möglich ist; besser ist sich hier durch weiterere Kapillarröhren zu helfen.

Der von mir angewandte Alkohol gab in Rohr XI 4 Sp. einen Ausschlag (rechts und links) 4·16 (und $^1/_{100}$-n. *ClK*-Lösung gab gleichzeitig in Rohr I 1 Sp. den Ausschlag 54·93), in Rohr I 1 Sp. würde somit der Alkohol den Ausschlag 0·0375 geben; seine spezifische Leitfähigkeit war also $0{\cdot}902.10^{-10}$ (bei 25°), etwa drei mal besser, als der 99 % Alkohol. Da ich die Verdünnungseinrichtungen, welche bei der Kohlrauschschen Methode von mir in Anwendung gebracht worden (siehe meine

vorhergehende Abhandlung), hier nicht benutzen konnte, und es hier in erster Linie sich darum handelte, sichere Resultate zu erhalten, und nicht Fehlerquellen, welche aus dem gegen die Feuchtigkeit der Luft sehr empfindlichen Alkohol entspringen, auf die Methode selbst zurückführen zu müssen, und da es sich vor allem noch darum handelte, die Methode selbst weiter zu prüfen, so begnügte ich mich mit dem obigen Alkohol. Es wurde dabei immer noch für eine möglichst rasche Manipulation bei dem Durchwaschen und Füllen der Röhre gesorgt. Aus demselben Grunde (der Sicherheit in den Resultaten wegen) habe ich bei den alkoholischen Lösungen keine Wassersaugpumpe in Anwendung gebracht, und habe mich so eingerichtet, dass die von mir benutzten Röhren ohne Durchsaugen direkt gefüllt werden konnten.

Trichloressigsäure.

Es wurden mit der Trichloressigsäure an demselben Tage zwei Versuchsreihen mit den ersten sechs Verdünnungen, und an dem anderen Tage wieder zwei Reihen für die nächsten vier Verdünnungen gemacht. Die konzentrierteste Lösung war $v = 1{\cdot}947$. Untersucht wurden: in VI: $v = 1{\cdot}947$ und $v = 1{\cdot}947{\cdot}2$, in IX: $v = 1{\cdot}947{\cdot}2^2$, $v = 1{\cdot}947.2^3$, $v = 1{\cdot}947.2^4$, $v = 1{\cdot}947.2^5$, $v = 1{\cdot}947.2^6$, $v = 1{\cdot}947.2^7$, in XI: $v = 1{\cdot}947.2^8$ und $v = 1{\cdot}947.2^9$. Nachdem eine Lösung im gegebenen Rohr untersucht wurde, wurde dieselbe durch eine frische (dieselbe Konzentration) ersetzt und wieder gemessen, und dann erst zu der nächsten Konzentration getreten; die zwei Reihen bilden somit Kontrolle füreinander und geben gleichzeitig ein Bild, inwiefern ich Sicherheit bei den Ablesungen hatte.

Dichloressigsäure.

Es wurden an demselben Tag acht Verdünnungen untersucht. Die konzentrierte Lösung war $v = 2{\cdot}73$. Alle Verdünnungen wurden in demselben Rohr XI untersucht, also $v = 2{\cdot}73$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^2$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^3$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^4$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^5$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^6$, $v = 2{\cdot}73{\cdot}2^7$.

Stellen wir die molekularen Leitfähigkeiten bei der Trichloressigsäure zusammen (s. nebenstehende Tabelle): so weichen die Werte von μ_v gewöhnlich nur um 0·2—0·5 % voneinander, in den einzelnen Verdünnungen erreicht die Differenz einen Wert von 0·8—1 %. Ebenso weichen die Ausschläge (mittlere) in beiden Reihen um 0·2—0·5 % bis 1 % voneinander. Dabei muss noch bemerkt werden, dass, als ich für dieselbe Verdünnung die Ausschläge machte, die Differenzen zwischen

Trichloressigsäure.

N	A	A in I 1 Sp.	korr. A in I 1 Sp.	T [1])	v	μ_v	$\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$	$\sqrt{\frac{v_1}{v}}$	$^1/_{100}$-n. ClK in I 1 Sp.
VI 2 Sp.	33·55	8·922	8·8845	25·1—25·05	1·947	0·4295	1·165		
VI 4 Sp.	39·204	5·213	5·1755	25	3·894	(0·5004)		1·237	53·25 bis
IX 1 Sp.	35·65	3·238	3·2005	25	7·788	0·6188	1·229		53·29
IX 1 Sp.	22·05	2·003	1·9655	25	15·58	0·7603		1·334	korr. 53·27
IX 2 Sp.	29·67	1·3585	1·3210	25·05 —24·98	31·15	1·022	1·347		
IX 2 Sp.	20·25	0·9271	0·8896	25	62·30	1·375		1·396	1·414
IX 4 Sp.	28·74	0·6579	0·6204	25	124·60	1·919	1·407		53·28 bis
IX 4 Sp.	20·71	0·4740	0·4365	25	249·22	2·699		1·400	53·34
XI 4 Sp.	38·07	0·3430	0·3055	25	498·4	3·778	1·410		korr. 53·31
XI 4 Sp.	28·09	0·2531	0·2156	25	996·9	5·349			
VI 2 Sp.	33·42	8·890	8·8625	25	1·947	0·4293	1·182		
VI 4 Sp.	39·67	5·274	5·2365	25	3·894	0·5074		1·216	
IX 1 Sp.	35·57	3·231	3·1935	24·90	7·788	0·6172	1·235		53·25 bis
IX 1 Sp.	22·10	2·007	1·9695	25	15·58	0·7620		1·337	53·29
IX 2 Sp.	29·59	1·355	1·3175	25	31·15	1·019	1·346		
IX 2 Sp.	20·19	0·9242	0·8867	25	62·30	1·372		1·399	1·414
IX 4 Sp.	28·70	0·6577	0·6202	24·85	124·6	1·917	1·397		
IX 4 Sp.	20·583	0·4711	0·4336	24·95	249·2	2·681		1·399	53·27 bis
XI 4 Sp.	37·50	0·3378	0·3032	25	498·4	3·750	1·420		53·34
XI 4 Sp.	28·10	0·2532	0·2157	24·9	996·9	5·337			

Dichloressigsäure.

XI 1 Sp.	28·04	1·0025	0·950	25	2·73	0·06347	1·303		
XI 2 Sp.	37·00	0·6666	0·6291	25	5·46	0·08278		1·341	
XI 2 Sp.	25·51	0·4596	0·4221	25	10·96	0·11105	1·418		54·91
XI 4 Sp.	37·37	0·3367	0·2992	25·1 —25	21·84	0·1575			bis
XI 4 Sp.	29·785	0·2683	0·2992	25·05	43·68	0·2430	1·572	1·543	54·95
XI 4 Sp.	24·31	0·2190	0·1815	25	87·36	0·3820			korr. 54·89
XI 4 Sp.	20·94	0·1886	0·1512	25	174·72	0·6367	1·731	1·667	
XI 4 Sp.	18·69	0·1684	0·1309	25	349·44	1·102			

Molekulare Leitfähigkeit bei der Trichloressigsäure.

v	μ_v I	μ_v II	Mittel μ_v
1·947	0·4295	0·4293	0·4294
3·894	(0·5004)	(0·5074)	0·5037
7·788	0·6188	0·6172	0·6180
15·58	0·7603	0·7620	0·7611
31·15	1·022	1·019	1·020
62·30	1·375	1·372	1·374
124·60	1·919	1·917	1·918
249·2	2·699	2·681	2·690
498·4	(3·778)	(3·750)	3·764
996·9	5·349	5·337	5·343

[1]) Die Temperaturkorrektion ist in obigen Tabellen nicht angeführt worden.

ihnen einen nicht minderen Wert erreichten[1]). Ebenso wie wir durch mehrere Ausschläge den Fehler (bei dem mittleren Ausschlag) beträchtlich reduzieren, sind wir auch hier im stande die Versuchsfehler durch Anstellung von mehreren Versuchsreihen beliebig weit zu reduzieren.

Vergleichen wir nun die hier (bei 25°) erhaltenen Resultate mit denjenigen nach der Methode von Kohlrausch (bei 18°) auch bei der grössten Sorgfalt erhaltenen Resultaten (siehe meine erste Abhandlung, oben S. 238 ff.) so ergiebt sich folgendes:

Bei der Dichloressigsäure sind die Zunahmen der molekularen Leitfähigkeit hier sicherer und regelmässiger, als dort (siehe die Werte $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ hier und dort).

Bei der Trichloressigsäure gelangen wir hier sicherer und regelmässiger zu dem Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v} = \sqrt{\frac{v_1}{v}}$, als dort, wo der Wert $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ schon unter 400 Liter den Wert $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ übersteigt: bei $v = 441{\cdot}9$ ist dort die molekulare Leitfähigkeit um 1 %, bei $v = 662{\cdot}4$ um 3·5 %, bei $v = 993{\cdot}6$ um 5·5 % zu hoch. Worauf dort diese Abweichungen zurückzuführen sind, siehe meine erste Abhandlung, auch diese Abhandlung Seite 262 und 263. Zur grösseren Sicherheit und Genauigkeit der hier erhaltenen Resultate muss nur noch die Bemerkung gemacht werden, dass dasselbe Resultat, welches ich dort erst nach 10, 14 Tagen erhalten konnte, hier in einigen Stunden erreicht wird.

IX. Obige Resultate mit der Dichloressigsäure und Trichloressigsäure sind sehr bemerkenswert, indem sie hier bei einer anderen Temperatur (dort 18°, hier 25°) ganz denselben Gang der Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ aufweisen.

Bei der Dichloressigsäure sind die Werte $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ zuerst kleiner, als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, sie werden dann bei $v = 20$ gleich $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, und erreichen dann einen bedeutend grösseren Wert, als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ ist. Bei der Trichloressig-

[1]) Das Galvanometer war zu empfindlich eingestellt, da ich keine passendere ausgemessene Röhren hatte, und ich glaube daher, dass man bessere Resultate erhalten kann.

säure sind die $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ zuerst kleiner als $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$, erreichen dann fast diesen Wert, und behalten ihn in den Grenzen von 100 bis 1000 Liter bei. Bei der Trichlorsäure ist somit das Verdünnungsgesetz in alkoholischer Lösung nachgewiesen. Über die Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ bei der Dichloressigsäure, sowie über die Werte von $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ bis 120 Liter bei der Trichloressigsäure und ihrer Beziehung zu der Gleichung $\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = K$ siehe meine vorige Abhandlung „die Methode von Kohlrausch....“ (oben S. 241).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

Zur Dissociationstheorie der Lösungen.

Von

A. Schlamp.

(Mit 1 Textfigur.)

Bezeichnet man das Formelgewicht eines Elektrolyten mit M, das Molekulargewicht in einer Lösung mit M_ω, so ist $\frac{M}{M_\omega} = i$, wo i das Verhältnis der in Lösung befindlichen Moleküle zu den nach der Formel vorauszusetzenden Molekülen angiebt[1]).

Andrerseits ist $i = 1 + \alpha(k-1)$, α bedeutet den Dissociationsgrad, k die Zahl der Teilmoleküle, in die jedes Molekül zerfällt. Da α gleich ist der molekularen Leitfähigkeit μ bei irgend einer Verdünnung dividiert durch den Grenzwert μ_∞, so wird $i = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}(k-1)$[2]).

Nach der Dissociationshypothese muss man für i stets denselben Wert erhalten, gleichgültig, nach welcher Methode man dasselbe bestimmt. Für wässerige Lösungen ist diese Behauptung durch zahlreiche Versuche geprüft, und es hat sich gezeigt, dass in der That der Wert von i in erster Linie nur abhängt von der Natur des verwendeten Elektrolyten, in geringerem Masse von der Konzentration und der Temperatur. Dagegen ist die Frage noch wenig bearbeitet [soviel ich weiss nur von Völlmer[3])]: Wie stimmen die nach den verschiedenen Methoden speziell aus Gefrierpunktserniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen einerseits und aus Bestimmungen über die Leitfähigkeit andererseits gewonnenen Werte von i miteinander überein, wenn man das Wasser durch ein anderes Lösungsmittel ersetzt? Ich teile im folgenden ersten Teile die Resultate einiger Versuche mit, bei welchen Wasser als Lösungsmittel benutzt wurde, im zweiten Teile Versuche, die mit Propylalkohol als Lösungsmittel ausgeführt worden sind.

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, S. 143 ff., 271 ff.

[2]) Recherches sur la conductibilité galvanique des Electrolytes. Stockholm 1884. — Diese Zeitschr. **1**, 361.

[3]) Inaugural-Dissertation, Halle a./S. 1892.

1. Teil.

Versuche mit wässrigen Lösungen.

Bezeichnet man mit To den Siedepunkt des Lösungsmittels, mit T_1 die Siedetemperatur der Lösung nach absoluter Temperaturskala gemessen, mit W die latente Verdampfungswärme für 1 g Lösungsmittel, mit p den Prozentgehalt, so findet man für das Molekulargewicht den Wert

$$M = \frac{0{\cdot}02\, T^2o}{W} \cdot \frac{p}{T_1 - To}\ ^{1}).$$

$\frac{0{\cdot}02\, T^2o}{W}$ ist für jedes Lösungsmittel eine Konstante. Dieselbe hat für Wasser den Wert 5·2. Der Siedepunkt des Wassers wird dabei 100° gesetzt, die latente Verdampfungswärme nach Régnault 536·35 cal.[2]). Streng genommen ändert sich die Konstante etwas mit dem Barometerstande, aber in Anbetracht der Fehler, die der Methode anhaften, kann man diese Änderung ganz ausser acht lassen. Die Versuche wurden ausgeführt mit dem Beckmannschen Siedeapparat[3]). Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1. *LiCl.* Formelgewicht $M = 42{\cdot}5$.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht M_ω	$i = \frac{M}{M_\omega}$
36·74	0·4156	1·132	0·225°	26·14	1·63
„	0·6609	1·799	0·375	24·94	1·70
„	0·9597	2·61	0·549	24·74	1·72
„	1·3022	3·54	0·760	24·25	1·753
„	1·6074	4·38	0·955	23·82	1·784
„	1·9016	5·18	1·146	23·49	1·81
„	2·1772	5·93	1·328	23·20	1·83
„	2·4655	6·71	1·550	22·51	1·89

2. *NaJ.* Formelgewicht 150.

38·78	1·1560	2·98	0·19	81·58	1·84
„	2·4759	6·384	0·412	80·57	1·86
„	4·5017	11·61	0·780	77·39	1·94
„	6·2746	16·18	1·128	74·56	2·01
„	7·764	20·02	1·436	72·05	2·08
„	9·2212	23·8	1·750	70·66	2·12

[1]) Wiedemann-Ebert, Phys. Praktikum S. 176 u. 177.
[2]) Diese Zeitschr. **6**, 459.
[3]) Diese Zeitschr. **8**, 223.

3. $C_6H_4OHCOOLi$. (1) (2) Formelgewicht 144.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht M_ω	$i = \frac{M}{M_\omega}$
36·34	0·6146	1·69	0·129	68·18	2·11
„	1·2613	3·47	0·232	77·78	1·85
„	2·2459	6·18	0·389	82·62	1·74
„	3·4396	9·47	0·589	83·56	1·72
„	4·7438	13·05	0·799	84·96	1·695
„	5·5285	15·21	0·923	85·71	1·68
„	6·6733	18·36	1·104	86·49	1·67

4. $NaBr$. Formelgewicht 103.

43·24	0·5823	1·35	0·12	58·36	1·765
„	1·8578	4·296	0·388	57·58	1·79
„	3·3243	7·688	0·710	56·31	1·83
„	4·7815	11·058	1·048	54·87	1·877
„	5·70	13·19	1·272	53·89	1·91
„	6·8156	15·76	1·565	52·37	1·967

5. $C_6H_4OH\text{-}COONa$. (1) (2) Formelgewicht 160.

41·25	0·4867	1·1799	0·065	94·39	1·695
„	1·1734	2·845	0·167	88·57	1·81
„	1·9193	4·653	0·26	93·06	1·72
„	2·8016	6·792	0·38	92·94	1·722
„	4·4874	10·88	0·61	92·74	1·73
„	5·3580	12·99	0·74	91·27	1·753

6. $CaCl_2$. Formelgewicht 111.

43·16	0·2526	0·585	0·091	33·44	3·32
„	1·038	2·405	0·302	41·41	2·68
„	2·445	5·67	0·718	41·03	2·71
„	3·3684	7·80	1·012	40·13	2·77
„	4·1571	9·63	1·295	38·68	2·87
„	4·6913	10·87	1·49	37·94	2·93

7. KJ. Formelgewicht 166.

41·02	0·5907	1·44	0·101	74·14	2·24
„	1·7706	4·32	0·256	87·67	1·894
„	3·2200	7·85	0·466	87·59	1·895
„	4·6017	11·22	0·656	88·92	1·87
„	6·3961	15·59	0·911	89·01	1·87
„	7·4647	18·20	1·076	87·94	1·89

8. CH_3COONa. Formelgewicht 82.

35·49	1·0311	2·91	0·317	47·66	1·72
„	1·7382	4·897	0·545	46·72	1·76
„	2·2658	6·384	0·725	45·79	1·79
„	3·0466	8·584	1·005	44·42	1·85
„	3·8749	10·92	1·315	43·17	1·90
„	4·4055	12·41	1·518	42·52	1·93

9. CH_3COONa[1]). Formelgewicht 82.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht M_ω	$i = \frac{M}{M_\omega}$
44·72	0·4532	1·01	0·115	45·7	1·794
„	0·9324	2·08	0·230	47·0	1·745
„	1·8719	4·19	0·457	47·7	1·719
„	2·8284	6·32	0·712	46·2	1·775
„	4·7828	10·69	1·250	44·5	1·843
„	6·8989	15·43	1·87	42·9	1·911

Unter Nr. 9 sind zum Vergleiche noch die Werte von Prof. Beckmann mitgeteilt worden. Die Versuche zeigen, dass bei den untersuchten Elektrolyten der grösste Teil der Moleküle in Ionen gespalten ist; denn die Werte für i kommen der Zahl 2 bezw. 3 bei $CaCl_2$ nahe. Das Molekulargewicht sinkt mit steigender Konzentration. Ausnahmen bilden das salicylsaure Lithium, bei welchem das Molekulargewicht mit steigender Konzentration steigt, und Jodkalium, bei welchem die Werte mit Ausnahme des ersten konstant sind.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werte von i, die nach verschiedenen Methoden gefunden worden sind.

i_1 bedeutet Beobachtungen nach der Gefriermethode von Raoult und Arrhenius[2]).

i_2 enthält die Werte aus Dampfspannungserniedrigungen von Tammann[3]) beobachtet.

i_3 aus den im Vorhergehenden mitgeteilten Siedepunktserhöhungen von Prof. Beckmann[4]) und Schlamp.

i_4 aus Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit von Prof. Kohlrausch und Ostwald[5]).

Sämtliche für i angegebenen Werte beziehen sich auf Lösungen von annähernd gleicher Konzentration.

1. *LiCl.*					2. *NaJ.*				
p	i_1	i_2	i_3	i_4	p	i_1	i_2	i_3	i_4
1·17	1·95	—	—	1·75	6·38	—	1·76	1·86	1·74
2·00	2·00	1·85	1·72	1·70	16·18	—	1·99	2·01	1·70
4·38	—	1·93	1·78	1·61					

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **6**, 460.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 496; **1**, 634.

[3]) Académie St. Petersbourg Mém. **35**, Nr. 9. 1887. — Auch diese Zeitschr. **2**, 42.

[4]) Diese Zeitschr. **6**, 460.

[5]) Diese Zeitschr. **1**, 80ff. — Ann. der Physik und Chemie **6**. 1879.

p	i_1	i_2	i_3	i_4	p	i_1	i_2	i_3	i_4
	3. $NaBr$[1].					4. KJ.			
4·30	—	1·84	1·79	—	7·85	—	1·85	1·895	1·79
11·06	—	2·00	1·88	1·61	15·56	—	1·90	1·87	1·78
	5. CH_3COONa.					6. $CaCl_2$[2])			
4·9	—	1·74	1·76	1·63	5·67	—	2·52	2·71	2·28
8·6	—	1·97	1·85	—	10·87	—	3·06	2·93	—

Für $C_6H_4OHCOOLi$ ist $i_3 = 2{\cdot}11$
$i_4 = 1{\cdot}77$
bei einem Prozentgehalt von circa 1.

Die Bestimmung der Zahl i nach den verschiedenen Methoden liefert also annähernd übereinstimmende Resultate, wie es die Theorie verlangt. Eine grössere Abweichung zeigt nur $CaCl_2$. Dieselbe ist von derselben Grösse, wie sie auch Arrhenius[3]) gefunden hat.

II. Teil.

Versuche mit normalem Propylalkohol.

Über andere Lösungsmittel liegen, so viel mir bekannt ist, Untersuchungen vor von Völlmer[4]) über die molekulare Leitfähigkeit äthylalkoholischer Lösungen, von Raoult[5]) und Beckmann[6]) über Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung.

Ich habe ähnliche Untersuchungen mit Propylalkohol vorgenommen. Zur Orientierung wurden einige Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen.

Das Resultat der Versuche war folgendes:

1. KCl		unlöslich
2. KBr	In 100 g Propylalkohol lösen sich	0·055 g
3. KJ	„ „ „ „	„ 0·455 g
4. $NaCl$		spurenweise
5. $NaBr$	„ „ „ „	„ 2·05 g
6. NaJ	„ „ „ „	„ 28·74 g
7. $LiCl$	„ „ „ „	„ 15·86 g
8. $CaCl_2$	„ „ „ „	„ 10·75 g

[1]) Nach Cherustchoff, Chem.-physik. Tabellen von Landolt-Börnstein.
[2]) Diese Zeitschr. **3**, 199.
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 498.
[4]) Inaugural-Dissertation. Halle a/S. 1892.
[5]) Ann. de Chim. et de Phys. T. 20, S. 6, 1890, p. 340 u. ff.
[6]) Diese Zeitschr. **6**, 454.

9.	KNO_3						unlöslich
10.	$C_6H_4OHCOOLi$	In 100 g	Propylalkohol	lösen	sich	18·07	g
11.	$C_6H_4OHCOONa$	„	„	„	„	1·16	g
12.	CH_3COONa	„	„	„	„	0·97	g

Ferner löst sich Salicylsäure leicht und reichlich in Propylalkohol. Die Lösungen von $CaCl_2$ und $LiCl$ sind trüb, lassen sich aber durch Filtrieren leicht klar erhalten. Die Lösungen von Natrium- und Lithiumsalicylat fluoreszieren dunkelblau. Ich will nicht unterlassen, auf einige Regelmässigkeiten in der Löslichkeit genannter Salze aufmerksam zu machen. Die Natriumsalze sind leichter löslich wie die Kaliumsalze. Die Jodide sind am löslichsten, dann folgen in absteigender Linie Bromide und Chloride.

Zunächst wurde i ermittelt nach der Gleichung

$$i = \frac{M}{M_1}$$

$$M_1 = \frac{0{\cdot}02\, T^2 o}{W} \cdot \frac{p}{T_1 - To}.$$

$\frac{0{\cdot}02\, T^2}{W}$, die molekulare Siedepunktserhöhung, habe ich auf zwei Wegen ermittelt. Einmal bestimmte ich die latente Verdampfungswärme des Propylalkohols und seine Siedetemperatur; dann löste ich einen Stoff von bekanntem Molekulargewicht (Salicylsäure) in dem Alkohol auf und beobachtete die Siedepunktserhöhungen. Ich versuchte zuerst Naphtalin, einen Nichtelektrolyten, bekam aber wenig befriedigende Resultate. Ich vermute, dass die Flüchtigkeit des Naphtalins die Ursache war. Die günstigen Resultate, welche Prof. Beckmann mit Salicylsäure und Äthylalkohol erhalten hatte, liessen ähnliches für Propylalkohol vermuten. Diese Erwartung bestätigte sich auch. Ich habe zwei Wege eingeschlagen, einmal weil bei der letzten Methode eine Einwirkung der Salicylsäure auf den Alkohol, eine Esterbildung, nicht ausgeschlossen erscheint; dann wollte ich erkennen, ob und bis zu welchem Grade eine Dissociation vorhanden ist.

Zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme des Propylalkohols benutzte ich das Wasserdampfkalorimeter von Bunsen[1]). Die Einrichtung war ganz dieselbe, wie sie Wirtz[2]) bei der Bestimmung der latenten Verdampfungswärme von Äthylalkohol und anderen Substanzen angegeben hat.

[1]) Wied. Ann. **31**, 1. 1887.

[2]) Inaugural-Dissertation, Darmstadt 1890: „Über eine Anwendung des Wasserdampfkalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen."

Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die genannte Arbeit. Für die latente Verdampfungswärme des Propylalkohols fand ich 162·6 cal. Die Temperatur der Verdampfung betrug 97·32°. Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich dann zu 16·88.

Bestimmung derselben Grösse durch Beobachtung der Siedepunktserhöhungen. Salicylsäure in Propylalkohol gelöst.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Molekulare Erhöhung
21·43	0·3844	1·794	0·23	17·69
„	0·7013	3·27	0·415	17·50
„	0·9652	4·50	0·563	17·23
„	1·1888	5·55	0·690	17·34
„	1·4800	6·91	0·865	17·16
„	1·7692	8·26	1·035	17·28
„	2·1324	9·95	1·25	17·30
„	2·8610	13·35	1·67	17·25
„	3·2980	15·39	1·93	17·31
				17·34 Mittelwert

Ich benutzte auch hier den Siedeapparat von Prof. Beckmann[1]). Um eine Wasseranziehung des Propylalkohols zu vermeiden, wurden auf die Kühlschlangen zwei lose gefüllte $CaCl_2$-Röhren aufgesetzt. Die Werte für $\Phi = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ sind in der That konstant. Die Abweichung des grössten Wertes vom kleinsten beträgt ca. 2·6 %, vom Mittelwert 2 %. Mittels des Wertes $\Phi = 17{\cdot}34$ findet man $q = 158{\cdot}15$. Die direkte Bestimmung ergiebt

$$q = 162{\cdot}6$$
$$\Phi = 16{\cdot}87$$

Bei den folgenden Rechnungen wurde der durch direkte Bestimmung gefundene Wert der Siedekonstante 16·87 benutzt. Für Salicylsäure findet man dann für M und i folgende Werte:

Prozentgehalt	M_1	$i = M : M_1$
1·794	131·6	1·05
3·27	132·9	1·038
4·50	134·8	1·023
5·55	135·7	1·017
6·91	134·8	1·023
8·26	134·6	1·025
9·95	134·3	1·028
13·35	134·9	1·023
15·39	134·5	1·026

[1]) Diese Zeitschr. (2) 8, 223.

Die Werte von i schliessen Doppelmoleküle sowie Dissociation aus. Die Moleküle existieren entsprechend der chemischen Formel in der Lösung.

$C_6H_4OHCOOLi$ (1 2). Formelgewicht 144.

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erhöhung	Molekulargewicht	$i = M : M_\omega$
29·44	0·5808	1·973	0·128	260	0·554
„	0·9257	3·14	0·205	258·8	0·556
„	1·4320	4·86	0·325	252·5	0·570
„	2·0025	6·80	0·465	246·8	0·584
„	2·7386	9·30	0·632	248·3	0·580
27·39	0·8496	3·10	0·202	259·2	0·556
„	1·7079	6·24	0·397	265·0	0·543
„	2·8276	10·32	0·637	273·4	0·527
„	4·2311	15·45	0·902	288·9	0·498
24·97	0·5228	2·16	0·184	273·3	0·527
„	1·3864	5·74	0·340	284·6	0·506
		NaJ. Formelgewicht 150.			
29·26	0·904	3·09	0·36	144·8	1·04
„	1·4896	5·091	0·588	146·1	1·03
„	2·2842	7·607	0·94	140·1	1·07
„	4·102	14·02	1·562	150·5	1·00
		LiCl. Formelgewicht 42·5.			
27·54	0·05007	0·1824	0·085	36·19	1·17
„	1·1117	4·047	1·395	48·95	0·868
„	1·2563	4·57	1·70	45·4	0·936
„	1·3767	5·01	2·00	42·3	1·000

Für salicylsaures Lithium erreichen die Werte von M fast den doppelten Wert des Formelgewichts. Das heisst: In Propylalkohol findet eine Zusammenlagerung zu Doppelmolekülen statt, also das direkte Gegenteil einer Dissociation. *NaJ* und *LiCl* haben Werte geliefert, die den normalen nahe liegen. Die Dissociation ist demnach eine geringe. Für die übrigen Substanzen konnte ich keine Versuche vornehmen, weil dieselben im siedenden Propylalkohol sich zu langsam auflösten. Dadurch wäre das Resultat zu fehlerhaft geworden.

Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit einiger propylalkoholischer Lösungen.

Die Widerstandsgefässe.

Da die Leitfähigkeit der propylalkoholischen Lösungen recht gering ist, so musste die Kapazität der Widerstandsgefässe möglichst klein gemacht werden.

Die benutzten Gefässe hatten als Elektroden je zwei Platinplatten von ca. 12 qcm Oberfläche. Die Abstände der Platten voneinander betrugen je 5 mm und 7 mm. Die Elektroden waren an ein Gestell von Glas festgeschmolzen, so dass eine Änderung in der gegenseitigen Lage der Elektroden ausgeschlossen war.

Die Kapazität des Gefässes I wurde zu $376{\cdot}43.10^{-8}$ gefunden.

Eine zweite Bestimmung, zu einer späteren Zeit vorgenommen, ergab $375{\cdot}74.10^{-8}$. Der Mittelwert beträgt $376{\cdot}1.10^{-8}$.

Dieser Wert wurde bei allen Versuchen in Rechnung gesetzt. Zur Kontrolle bestimmte ich noch die Leitfähigkeit einer $^1/_{500}$-normalen KCl-Lösung. Dieselbe fand ich zu $1184{\cdot}10^{-9}$ bei 18°; bei einer zweiten Bestimmung zu $1189{\cdot}10^{-9}$ bei 18°. Kohlrausch[1]) giebt den Wert $1185{\cdot}10^{-9}$ bei 18°.

Für die Kapazität des Gefässes II wurde gefunden

$$K = 277{\cdot}13.10^{-8}$$
$$K = 276{\cdot}85.10^{-8}$$

Für die $^1/_{500}$-normal KCl-Lösung $1175{\cdot}10^{-9}$ bei 18°.

Um eine konstante Temperatur zu erzielen, wurden die Gefässe in ein Petroleumbad gesetzt, das seinerseits in einem sehr grossen Wasserbehälter stand. Die Temperatur schwankte während der Dauer der Versuche wenig, so dass dieselben ganz gut vergleichbar miteinander sind.

Der Propylalkohol.

Der zur Verwendung kommende Propylalkohol hatte bei 20° das spezifische Gewicht 0·8044 und seinen Siedepunkt bei 97·53°, wenn der Barometerstand 752·3 mm war. Um dem Alkohol etwa vorhandenes Wasser zu entziehen, wurde er zwei bis drei Tage über ausgeglühtem K_2CO_3 stehen gelassen und dann destilliert. Das Leitungsvermögen des so erhaltenen Alkohols schwankte von $0{\cdot}26.10^{-10}$ bis $0{\cdot}079.10^{-10}$. Nur einmal entfernte sich das Leitungsvermögen von diesen Grenzen. Bei der endgültigen Berechnung des molekularen Leitvermögens wurde dasjenige des Propylalkohols zuvor abgezogen.

Es wurden der Reihe nach Salicylsäure, salicylsaures Lithium, Chlorlithium, Jodnatrium, Chlorcalcium auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Der Gehalt der Salicylsäurelösung war 1 g = Molekül in 5·943 Litern. Die erste Bestimmung ergab für die Leitfähigkeit den Wert $0{\cdot}65.10^{-10}$, die zweite Bestimmung $0{\cdot}651.10^{-10}$. Da der benutzte Propylalkohol die

[1]) Wied. Ann. 26, 195. 1885.

Leitfähigkeit $\lambda = 0{\cdot}089.10^{-10}$ hatte, so bleibt für die Salicylsäure $0{\cdot}562.10^{-10}$ ($t = 15{\cdot}6°$) übrig. Dies ist eine so geringe Leitung, dass man sagen kann, Salicylsäure in Propylalkohol gelöst leitet nicht. Salicylsäure in Wasser gelöst ist ein Elektrolyt. Dieser Fall steht nicht vereinzelt da. Schon Lenz[1]) giebt an, dass Pikrinsäure in Wasser gelöst elektrolysierbar sei, dagegen Pikrinsäure in Äther gelöst nicht. Das Verhalten der Salicylsäure würde auch mit den Resultaten, welche die Siedeversuche ergeben haben, vollständig übereinstimmen.

Wir fanden dort für i Werte, die der Zahl 1 nahe liegen, was soviel heisst wie Salicylsäure verhält sich in Propylalkohol wie ein Nichtleiter. — Bei den anderen Substanzen ergab sich keine so einfache Beziehung. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Die erste Kolumne enthält die Molekülzahl im Liter, die zweite das Leitungsvermögen vermindert um das des Propylalkohols, die dritte das molekulare Leitungsvermögen. Die Temperatur schwankte bei den Versuchen von 15·3 bis 15·1°.

1. Salicylsaures Lithium.

Molekülzahl im Liter	$\lambda.10^{10}$	$\mu.10^{8}$
0·1251	226·46	18·107
0·0417	116·85	28·067
0·0139	58·26	42·032
0·00463	28·43	61·623
0·001543	12·78	83·211
0·0005143	5·08	99·362
0·0001714	1·757	103·24

2. $LiCl$.

0·2383	686·46	28·89
0·07943	343·10	43·25
0·02648	157·13	59·498
0·008827	70·69	80·41
0·002942	29·34	100·25
0·000981	11·57	118·76
0·000327	4·18	128·89

3. NaJ.

Molekülzahl im Liter	$\lambda.10^{10}$	$\mu.10^{8}$
0·1551	988·48	63·74
0·05406	415·42	76·84
0·01802	174.8	97·12
0·00601	71·14	118·74
0·002003	27·59	138·34
0·000668	10·31	155·29
0·000223	3·86	174·65

4. $CaCl_2$

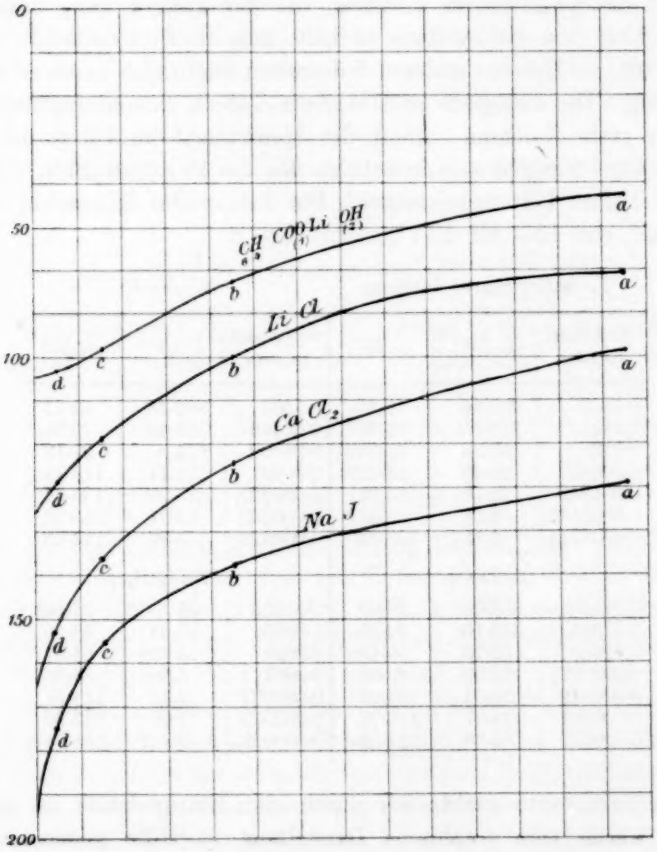
0·01952	53·1	27·195
0·00651	28·01	43·15
0·00217	13·955	64·67
0·00071	6·38	88·93
0·000237	2·74	114·77
0·000079	1·09	137·20
0·0000263	0·407	153·94

Die Grenzwerte suchte ich durch eine Extrapolation zu erhalten. Einmal wurde eine graphische Darstellung zu Hilfe genommen. Als Abscissen wurden die molekularen Leitfähigkeiten der vier letzten Verdünnungen aufgetragen, als Ordinaten die Molekülzahlen pro Liter. Die Molekülzahl für die äusserste Verdünnung wurde gleich eins gesetzt, die Molekülzahl der vorhergehenden Lösung gleich drei u. s. f. Die

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 547.

Kurven zeigen bei $LiCl$, NaJ, $CaCl_2$ einen fast gleichen Verlauf. Die Kurve für salicylsaures Lithium verläuft steil. Die auf solche Weise ermittelten Grenzwerte sind:

$LiCl$	$\mu_\infty \cdot 10^8$	$= 135$
$CaCl_2$	$\mu_\infty \cdot 18^8$	$= 166$
C_6H_4OH / $COOLi$	$\mu_\infty \cdot 10^8$	$= 105$
NaJ	$\mu_\infty \cdot 10^8$	$= 193$



Dann berechnete ich mit Hilfe der beiden letzten Werte der molekularen Leitfähigkeit den Grenzwert nach der Formel

$$\mu = \mu_\infty - bm\,^1).$$

---

[1]) Wiedemann-Ebert, Physikalisches Praktikum S. 388.

μ bedeutet molekulare Leitfähigkeit,
μ_∞ den Grenzwert,
b eine Konstante,
m die Molekülzahl.

Die Rechnung ergiebt für

$LiCl$	$\mu_\infty . 10^8$	$= 132{\cdot}96$
$CaCl_2$	$\mu_\infty . 10^8$	$= 162{\cdot}3$
C_6H_4OH / $COOLi$	$\mu_\infty . 10^8$	$= 105{\cdot}2$
NaJ	$\mu_\infty . 10^8$	$= 184{\cdot}33.$

Die Mittelwerte beider Reihen sind

134, 164, 105·1, 188·7.

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende zu nennen.

Vergleicht man die gefundenen molekularen Leitfähigkeiten propylalkoholischer Lösungen mit denjenigen der alkoholischen und wässerigen Lösungen, so findet man sie durchgehends erheblich geringer.

Für $LiCl$	$\mu_\infty = 911$		In H_2O gelöst $t = 15{\cdot}2°$
NaJ	$\mu_\infty = 966$		
$CaCl_2$	$\mu_\infty = 1030$		
$C_6H_4OHCOOLi$	$\mu_\infty = 568$		
Für $LiCl$	$\mu'_\infty = 293$		In Äthylalkohol gelöst $t = 15{\cdot}2°$
NaJ	$\mu'_\infty = 360$		
$CaCl_2$	$\mu'_\infty = 157{\cdot}5$		
Für $LiCl$	$\mu''_\infty = 134$		In Propylalkohol gelöst $t = 15{\cdot}2°$
NaJ	$\mu''_\infty = 189$		
$^1/_2 CaCl_2$	$\mu''_\infty = 82$		
C_6H_4OH / $COOLi$	$\mu''_\infty = 105$		

Werden die Verhältnisse gebildet einmal für wässrige und propylalkoholische, dann für äthyl- und propylalkoholische Lösungen, so ergiebt sich folgendes Resultat:

$LiCl$	$\frac{\mu_\infty}{\mu''_\infty}$	$= 6{\cdot}8$
NaJ	$\frac{\mu_\infty}{\mu''_\infty}$	$= 5{\cdot}11$
$CaCl_2$	$\frac{\mu_\infty}{\mu''_\infty}$	$= 12{\cdot}6$
C_6H_4OH / $COOLi$	$\frac{\mu_\infty}{\mu''_\infty}$	$= 5{\cdot}4$
$LiCl$	$\frac{\mu'_\infty}{\mu''_\infty}$	$= 2{\cdot}2$

$$NaJ \qquad \frac{\mu'_\infty}{\mu''_\infty} = 1{\cdot}9$$

$$CaCl_2 \qquad \frac{\mu'_\infty}{\mu''_\infty} = 1{\cdot}92$$

Der Quotient aus den molekularen Leitfähigkeiten für Wasser und Propylalkohol liegt zwischen 6 und 7, bei $CaCl_2$ erreicht er fast den doppelten Wert 12·6.

Der Quotient aus den molekularen Leitfähigkeiten für äthyl- und propylalkoholische Lösungen ist ungefähr 2. Nimmt man an, dass bei äusserster Verdünnung alle Moleküle in die Ionen gespalten sind, so würde die Verminderung der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Lösungsmitteln auf Rechnung der inneren Reibung zu setzen sein. Dass die Ionen in Äthyl- und Propylalkohol eine grössere Reibung erfahren müssen, ist ohne weiteres klar, da die Fluidität beider Substanzen geringer ist wie die des Wassers. Die Reibung der Ionen[1]) mit der inneren Flüssigkeitsreibung gleich zu setzen, wie es Völlmer gethan hat, scheint mir nicht zulässig zu sein, da ja bei der inneren Reibung der Flüssigkeit Flüssigkeitsteilchen sich an Flüssigkeitsteilchen reiben, während bei der elektrischen Leitung die Ionen, also Teilchen von ganz anderer materieller Beschaffenheit, vielleicht auch ganz anderer Gestalt, sich an der Flüssigkeit reiben.

Bei dieser Sachlage halte ich die Annahme einer vollständigen Dissociation in äusserster Verdünnung für mindestens ebenso berechtigt wie die Annahme bezüglich der Ionenreibung.

Der Quotient $\frac{\mu'_\infty}{\mu''_\infty} = 2$ stimmt mit dem umgekehrten Verhältnis der inneren Reibung von Äthyl- und Propylalkohol[2]) überein. In diesem Falle wäre also die Ionenreibung der inneren Reibung proportional zu setzen, was ja denkbar ist, da Äthyl- und Propylalkohol Verbindungen sind, die sich recht nahe stehen bezüglich ihrer Konstitution.

Berechnet man jetzt i nach der Formel $1 + \alpha(k-1)$, so findet man folgende Werte:

$LiCl$	$i = 1{\cdot}44$	Lösung $^1/_{36}$-normal
NaJ	$i = 1{\cdot}34$	„ $^1/_6$ „
$CaCl_2$	$i = 1{\cdot}33$	„ $^1/_{51}$ „
C_6H_4 / $OHCOOLi$	$i = 1{\cdot}17$	„ $^1/_8$ „
C_6H_4 / $OHCOOH$	$i = 1{\cdot}00$	„ $^1/_6$ „

[1]) G. Wiedemann, die Lehre von der Elektrizität II, 955.

[2]) Physikal.-chem. Tabellen von Landolt-Börnstein S. 111 u. 112. 1894.

Die Siedeversuche ergeben für

$LiCl$	$i = 1{\cdot}18$
NaJ	$i = 1{\cdot}04$
C_6H_4 / $OHCOOLi$	$i = 0{\cdot}55$
C_6H_4 / $OHCOOH$	$i = 1{\cdot}05.$

Die Lösungen hatten ungefähr denselben Gehalt wie die bei der Leitfähigkeit benutzten. Der Theorie entsprechend verhalten sich nur $C_6H_4OHCOOH$ und $LiCl$. Bei NaJ und besonders $C_6H_4OHCOOLi$ ist der Unterschied bedeutend.

Das salicylsaure Lithium zeigt ein ähnliches Verhalten wie Jodkadmium und Kadmiumsulfat[1]). Arrhenius ist der Ansicht, dass in diesem Falle die inaktiven Moleküle sich teilweise untereinander verbinden und zwar auf Grund der von Hittorf[2]) gefundenen Wanderungszahlen der Ionen. Wie die Siedeversuche zeigen, findet bei $C_6H_4OHCOOLi$ eine Zusammenlagerung der inaktiven Moleküle statt. Da nun die Berechnung von i unter der Vorraussetzung gilt, dass keine Zusammenlagerung stattfinde, so ist somit auch kein Widerspruch gegen die Theorie vorhanden.

Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. F. Himstedt für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das Interesse und die Unterstützung, die er mir jederzeit bereitwilligst hat zu teil werden lassen, meinen innigsten Dank auszusprechen. Ferner fühle ich mich Herrn Professor Dr. Lellmann zu grossem Dank verpflichtet für wichtige Ratschläge, die er mir gegeben hat, und für die Überlassung von Apparaten und Präparaten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 638 u. 639.
[2]) Pogg. Ann. **106**, 1859.

Giessen, Physik. Institut, Dezember 1893.

Eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums.

Von

Charles B. Thwing aus Evanston, Ills.

(Mit 8 Textfiguren.)

Dass eine Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution des Dielektrikums bis heute noch nicht gefunden, daran war der Umstand schuld, dass man erst eine kleine Zahl solcher Substanzen bestimmt hatte, welche geeignet waren, eine derartige Beziehung zu zeigen.

Was es mir ermöglichte, eine grosse Anzahl Substanzen mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen und eine solche Beziehung zu finden, war die ausserordentliche Einfachheit der zur Bestimmung der Kapazität angewandten Methode.

Die Grundidee dieser Methode, die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mittels der Resonanz, verdanke ich Herrn Prof. Hertz, dessen leider allzufrüher Tod mich der freundlichen Ratschläge beraubte, die er mir bei Beginn meiner Arbeit zu teil werden liess.

Dieses Prinzip der Resonanz kann man in folgenden Worten ausdrücken:

Die Schwingungsdauer elektrischer Schwingungen, die durch die Entladung eines elektrischen Systemes erregt werden, hängt nur von der Kapazität und der Selbstinduktion des Systemes ab. Daraus folgt dann, dass, wenn zwei Systeme, A_1, A_2, eine und dieselbe Selbstinduktion haben, auch ihre Kapazitäten einander gleich sein müssen, solange beide Systeme mit einem dritten, A_3, in Resonanz stehen.

Um dieses Prinzip der Resonanz zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten anzuwenden, gebrauchte ich folgende Apparate:

1. Ein primärer Kreis mit einem Luftkondensator von variabler Kapazität und ein Induktorium von mittlerer Grösse.

2. Ein sekundärer Kreis mit variablem Luftkondensator, welcher durch den zu den Kapazitätsmessungen dienenden Kondensator ersetzt werden konnte.

3. Ein Elektrodynamometer, welches zur Messung der in dem sekundären Kreis erregten Schwingungen angewandt wurde.

Als solches dient ein sehr einfaches, doch ganz empfindliches, von Hertz erfundenes Instrument[1]). Fig. 1 giebt ein Bild desselben.

Ein Neusilberdraht ab von 60 cm Länge und 0·12 mm Durchmesser ist in der Mitte durchschnitten, und die beiden Stücke sind an den entgegengesetzten Seiten eines zur Richtung des Drahtes ab senkrechtstehenden Stahldrahtes cd mit Lot befestigt. Der Stahldraht cd hat einen Durchmesser von 0·86 mm.

In einer Lage, in welcher ab schon gut gespannt ist, wird cd erhalten durch die Torsion, welche er in den dünneren Stahldrähten cf, de, von 0·25 mm Durchmesser und 25 mm Länge, wachruft. Bei jeder Erwärmung des Neusilberdrahtes detordieren sich die Drähte cf, de und veranlassen also eine Drehung des Drahtes cd um seine Längsaxe.

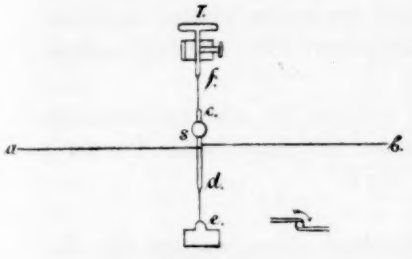


Fig. 1.

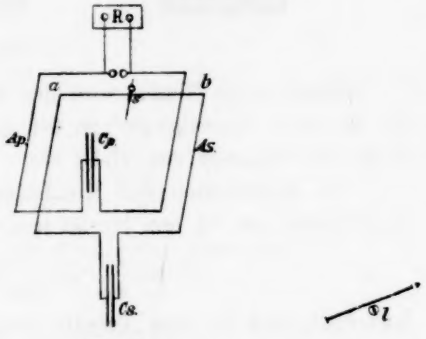


Fig. 2.

Diese Drehung wird mittels eines an der Axe befestigten Spiegels, welcher durch eine ca. 2 m entfernte Lampe beleuchtet wird, kenntlich gemacht, indem man vermittelst einer 5 cm vor dem Spiegel aufgestellten Linse von 2 m Brennweite ein scharfes Bild der Lampenflamme auf einer über der Lampe befindlichen Skala entwirft.

Eine direkte Ablesung des Ausschlages mittels eines Fernrohrs wird für Wechselströme durch die sehr kleinen, aber schnellen Mitschwingungen des Spiegels unmöglich, die ihre Entstehung der abwechselnden Erwärmung und Abkühlung des Drahtes durch den alternierenden Strom verdanken.

Die Zusammensetzung der erwähnten Apparate ist in Fig. 2 dargestellt. Der primäre Kreis Ap bildet ein Quadrat von 60 cm Seiten-

[1]) Siehe Zeitschr. f. Instrumentenkunde **3**, 17. 1883.

länge. Der sekundäre Kreis *As* ist gleichgross; der Abstand beider beträgt 15 cm. Der primäre Kondensator *Cp* (Fig. 3) besteht aus zwei kreisförmigen Zinkplatten von 40 cm Durchmesser; die eine ist fest, die andere auf zwei dicken Glasröhren *R*, *R* senkrecht zu sich selbst verschiebbar. Der Abstand der zwei Platten wird mittels eines Zeigers *z* auf einer Millimeterskala *m* abgelesen. Als sekundären Kondensator benutzte ich den von Kohlrausch angegebenen, mit Regulierschrauben und einer Skala.

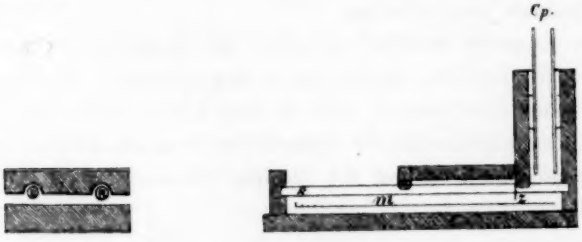


Fig. 3.

Mittels eines Nonius wird der Abstand der beiden Platten desselben bis zu einer Genauigkeit von 0·1 mm abgelesen; seine Platten besitzen einen Durchmesser von 15·06 cm.

Die Kapazitäten des Kondensators wurden für alle Entfernungen der Platten von 0·1 mm bis 30 mm nach der Kirchhoffschen Formel[1])

$$C = \frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(\log \frac{8\pi R}{a} - 1\right)$$

berechnet und in eine Tabelle eingeschrieben; dann wurden für alle Entfernungen, *Ap*, der Platten des primären Kondensators die entsprechenden Abstände, *As*, des sekundären Kondensators durch Beobachtungen bestimmt. Eine beliebige Reihe von solchen Beobachtungen möge als Beispiel für die Genauigkeit der Beobachtungen im allgemeinen dienen. Es wurde *Cp* auf einen Abstand von 7·3 cm gestellt, *Cs* hin- und hergeschoben, bis ein maximaler Ausschlag des Flammenbildes erhalten wurde, der Abstand abgelesen und die Platten von neuem eingestellt. Die erste Zeile der Tabelle 1 enthält die Entfernungen der Platten, die zweite die denselben entsprechenden Kapazitäten.

Tabelle 1.

As	80	84	89	84	80	89	90	Mittel 85
Cs	23·07	22·35	21·19	22·35	23·07	21·19	20·95	22·12

[1]) Kirchhoff, Elektrizität S. 109.

Um diese Werte, welche in alle folgenden Bestimmungen eintreten, möglichst genau zu bekommen, wurden die einzelnen Werte in einer Kurve zusammengestellt und der mittlere Wert der ganzen Reihe genommen.

Die Empfindlichkeit des Dynamometers zeigt Tabelle 2 (vergl. die Kurve, Fig. 4).

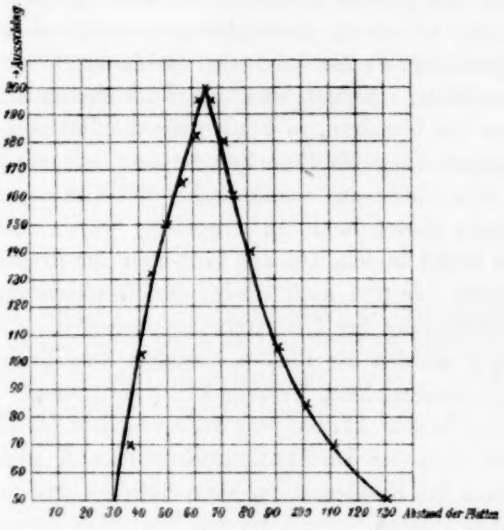


Fig. 4.

Bei diesen Bestimmungen wurde in den sekundären Kreis statt des Kohlrauschschen Kondensators der unten beschriebene Kondensator III, welcher Terpentin als Dielektrikum enthält, eingeschaltet. Zeile 1 giebt die Werte für den Abstand Ap, Zeile 2 die für die Dynamometerausschläge wieder.

Tabelle 2.

Abstand	35	40	45	50	55	60	62	64
Ausschlag	80	102	132	150	165	182	195	200
Abstand	66	70	75	80	90	100	110	130
Ausschlag	195	181	162	141	105	86	70	50

Um aus diesen Zahlenangaben ein ungefähres Urteil über die Intensität der Schwingungen zu erhalten, liess ich durch die ganze Länge des Neusilberdrahtes vom Dynamometer den Strom eines Akkumulators gehen, was einen Ausschlag von 250 Skalenteilen ergab.

In dem Falle, wo das Dielektrikum etwas leitet, wird der Ausschlag kleiner. Es wurden keine Bestimmungen vorgenommen, sobald der Ausschlag weniger wie 30 Skalenteile betrug. Es ist aber noch zu bemerken, dass die Leitungsfähigkeit des Dielektrikums keinen Einfluss auf die Kapazität selbst ausübt; sie vermindert nur die Genauigkeit des Resultates durch Verminderung der Grösse der gemessenen Quantität.

Wegen des kleinen Abstandes der zwei Kreise reagiert der sekundäre auf den primären; diese Reaktion macht sich durch eine veränderte Regelmässigkeit des durch den Stromunterbrecher hervorgerufenen Tones bemerkbar. Nähert sich die Schwingungsdauer des sekundären Kreises der des primären, so werden die Oscillationen des Unterbrechers immer regelmässiger, bis Resonanz erreicht ist; dann hat der Ton gewöhnlich eine bestimmte musikalische Höhe erlangt. Ein Instrument, welches genau dieser Reaktion entspricht, würde uns wohl ein sehr empfindliches Mittel bieten, um das Eintreten der Resonanz zu beobachten.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Kondensatoren zu beschreiben, die zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten selbst benutzt werden. Feste Körper wurden als Platten zwischen zwei kreisförmigen, einander genau gegenübergestellten Messingplatten untersucht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Platten war ganz von dem Dielektrikum ausgefüllt. Dann ergab sich die Dielektrizitätskonstante K gleich dem Verhältnis der Kapazität des Kondensators, wenn sich das untersuchte Dielektrikum zwischen den Platten befand, zu der Kapazität desselben Kondensators, wenn Luft sich zwischen den Platten befand. Zur Berechnung der letzteren Kapazität dient die oben angegebene Kirchhoffsche Formel.

Flüssigkeiten untersuchte ich zunächst mittels eines Kondensators, der aus zwei in der Mitte eines Glascylinders mit Platindrähten befestigten Metallkugeln bestand.

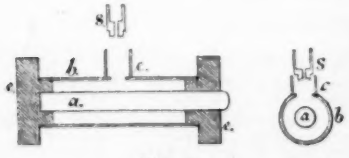


Fig. 5.

Jedoch zeigte sich bald der Nachteil dieser Einrichtung. Es war nämlich immer eine grosse Menge Flüssigkeit erforderlich, um sämtliche Kraftlinien innerhalb derselben verlaufen lassen zu können. Ich benutzte deshalb die in Figur 5 wiedergegebene Einrichtung.

Die Flüssigkeit erfüllt dabei einen Raum, der zwischen zwei konzentrischen Metallcylindern a und b sich befindet, so dass sämtliche Kraftlinien geradlinig sind, da die Enden durch 5 mm tief eingeschraubte Hartgummistücke e, e verschlossen werden. Als Einguss dient ein am

äusseren Rohre befindlicher Ansatz *c*. Derselbe kann durch einen Metallstöpsel *s* geschlossen werden, dessen unteres Ende genau dem Inneren des Cylinders *b* entspricht. Dieser Stöpsel ist mit einem kleinen Loche versehen, um der überschüssigen Flüssigkeit einen Austritt zu gestatten. In dieser Form bietet der Kondensator keine Oberfläche, welche, an der Luft gelegen, eine Luftentladung herbeiführen kann.

Der Kontakt der Leitung an die beiden Metallcylinder wird dadurch herbeigeführt, dass man den ganzen Kondensator in ein Gestell so einsetzt, dass von zwei Metallfedern die eine an den äusseren Mantel von *b*, die andere an das durch die Hartgummiplatte hindurchgehende Ende des Cylinders *a* angedrückt wird.

Die Kapazität des mit der Flüssigkeit gefüllten Teils des Kondensators wurde nach der Maxwellschen Formel [1])

$$C = \frac{1}{2} \frac{l}{\log \frac{b}{a}}$$

berechnet, wo l die Länge der beiden Cylinder, b der Radius des äusseren, a der des inneren ist. Diese Grösse, von der gemessenen Kapazität des Kondensators in Luft Cl subtrahiert, ergiebt die Kapazität Ce der Enden des Kondensators. Also: $Cl - C = Ce$. Es ergiebt sich sodann:

$$K = \frac{Cs - Ce}{C}.$$

Um sehr voneinander abweichende Dielektrizitätskonstanten zu messen mussten drei Kondensatoren von verschieden grossen Dimensionen, welche in Tabelle 3 angegeben sind, angewandt werden. Man sieht, dass die meisten Flüssigkeiten mittels zweier dieser Kondensatoren gemessen werden konnten.

Tabelle 3.

Nr.	l	Volumen	b	a	C	Ce	Zum Gebrauch für Dielektrizitätskonstanten K
I	1	1·55	7·15	1·25	0·287	8·0	Von $K = 15$ bis $K = 100$
II	2	2·45	7·15	3·48	1·388	10·8	Von $K = 5$ bis $K = 25$
III	4	3·37	7·15	5·04	5·5998	11·5	Von $K = 1$ bis $K = 15$

Eine grosse Schwierigkeit bestand darin, von allen festen Körpern Platten zur Messung der Dielektrizitätskonstanten herzustellen. Um

[1]) Maxwell, Electricity and Magnetism. Vol. I, p. 177.

derselben zu begegnen, kam ich auf den Gedanken, den oben beschriebenen cylindrischen Kondensator sowohl zur Messung fester wie flüssiger Substanzen zu benutzen. Die Methode war folgende. Der Cylinder wurde zuerst leer, dann mit der festen Substanz in Form von Pulver gefüllt, gewogen. Der Raum zwischen den einzelnen festen Teilchen wurde mit Flüssigkeit, in welcher dieselben unlöslich waren, beschickt.

Aus der bekannten Dichtigkeit der Substanz ergab sich dann das Volumen desselben. Das Volumen des Cylinders vermindert um das Volumen der festen Substanz ist dann das Volumen der Flüssigkeit. Die Dielektrizitätskonstante der Mischung ist dann gleich der Summe der Dielektrizitätskonstanten von Pulver und Flüssigkeit, jede multipliziert mit dem entsprechenden Volumen, die Summe dividiert durch das Volumen der Mischung, also

$$Km = \frac{VlKl + VsKs}{Vm},$$

woraus sich die Dielektrizitätskonstante der Pulver als

$$Ks = \frac{VmKm - VlKl}{Vs}$$

ergiebt.

Die Resultate.

Dieselben habe ich in verschiedenen Tabellen zusammengestellt, aus deren Betrachtung sich das nähere ergiebt.

Tabelle 4.

Feste Körper.

Substanz	Abstand der Platten	Radius der Platten	K	Substanz	Gemisch von	K
Paraffin	0·42	4·05	2·14	Eis, bei — 5°		2·85
	0·66	4·05	2·18	Cetylalkohol		6·42
Ebonit	0·42	4·05	2·71	Acetophenon		16·24
Holz -eichen	2·64	6·00	2·93	Eisessig		2·79
-tannen	1·58	6·00	2·95	Sand	Äther	7·43
Papier	0·6	4·05	2·82	Kaliumchlorat	„	6·18
Porzellan	0·8	4·05	4·20	Kaliumkarbonat	„	5·62
Glas (Spiegel)	0·1	4·05	5·84	Kaliumsulfat	„	6·45
Sandstein	2·8	4·05	6·20	Kupfersulfat	„	5·46
Marmor (weiss)	1·93	4·05	6·13	Kupferoxyd	Alkohol	18·10
(schwarz)	1·86	4·05	6·15	Eisenoxyd	Äther	14·20
Kalkspat	1·4	2·0	7·40	Baryumnitrat	„	9·15
	1·4	2·5	7·34	Baryumsulfat	„	11·40
Steinsalz	0·68	2·0	5·81	Bleikarbonat	„	18·58
Gips	0·54	2·0	5·61	Bleioxyd	Alkohol	25·90
Eis, bei — 2°	1·50	4·05	3·36	Bleisulfid	„	17·92
Rohrzucker	1·0	2·0	4·19	Rohrzucker	Äther	4·13

Tabelle 4 enthält die Resultate der Untersuchung von festen Körpern, Tabelle 5 die von Flüssigkeiten. Die Bestimmungen wurden, wo die Temperatur nicht genauer angegeben ist, bei 15° gemacht.

Der Wert für Rohrzucker in flüssigem Zustand wurde durch Extrapolation von drei wässerigen und zwei alkoholischen Lösungen des Zuckers, der für Weinsäure von einer alkoholischen Lösung bestimmt.

Der Wert für Eis in Plattenform bei —2° erscheint weniger zuverlässig als der im cylindrischen Kondensator erhaltene. Denn im ersten Falle war die Zimmertemperatur = 0°; es ist möglich, dass sich hier eine Wasserhaut an den Platten gebildet hat. Im zweiten Falle war die Temperatur der Umgebung = —5°.

Tabelle 5.

Flüssigkeiten.

Substanz	K	Substanz	K
Wasser	75·50	Aldehyd	18·55
Glycerin	56·20	Salicylaldehyd	19·21
Rohrzucker (in Wasser)	52·00	Propylaldehyd	14·41
(in Alkohol)	55·00	Benzaldehyd	14·48
Methylalkohol	34·05	Valeraldehyd	11·76
Äthylalkohol	25·02	Kuminaldehyd	10·68
Propylalkohol	20·45	Chloral	5·47
Isopropylalkohol	19·82	Aceton	21·85
Amylalkohol	14·62	Methyläthylketon	18·44
Allylalkohol	21·60	Acetylchlorid	25·30
Weinsäure	35·90	Methylpropylketon	16·75
Ameisensäure	62·00	Acetophenon	16·24
Milchsäure	20·90	Dipropylketon	12·44
Essigsäure	10·30	Methylhexylketon	10·42
Propionsäure	5·50	Nitrobenzol	32·19
Buttersäure	3·16	Nitromethan	56·36
Valeriansäure	3·06	Nitrotoluol	26·58
Kreosol	11·75	Äthylnitrat	17·72
Toluol	2·37	Äthyläther	4·27
Terpentin	2·28	Chloroform	3·95
Schwefelkohlenstoff	2·50	Bromoform	7·42

Im weiteren Verlauf meiner Arbeiten erschien es mir noch von Interesse, eine Reihe von Mischungen zu untersuchen —, besonders von wässerigen Mischungen solcher Substanzen, die sich in allen Verhältnissen leicht mit Wasser mischen. Die hierüber erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 6—11 und den Kurven $A—F$ (Figur 6 und 7) dargestellt. Für Mischungen von Äthyl- mit Methylalkohol liegen die Werte immer unter dem Mittelwert beider Substanzen in reinem Zustande.

Für alle andern untersuchten Mischungen zeigt die Kurve ein oder mehrere singuläre Punkte, welche ohne Ausnahme auf solche Prozent-

gehalte der Substanz fallen, welche einer chemischen Verbindung derselben mit Wasser entsprechen.

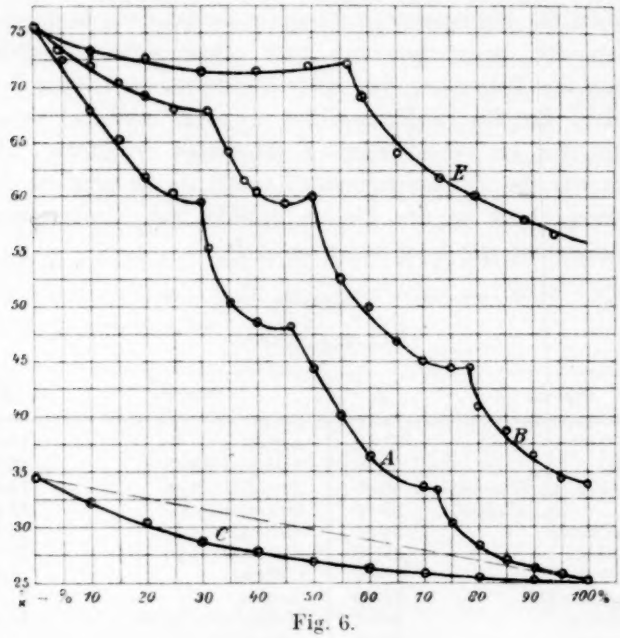


Fig. 6.

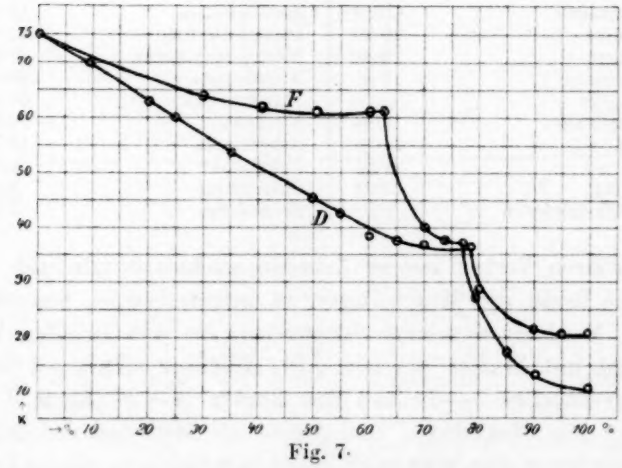


Fig. 7.

Für Propylalkohol sowohl wie für Essigsäure sind solche Hydrate schon bekannt; die andern Mischungen geben alle, entweder durch Kon-

traktion, durch Anziehung von Wasser oder durch Wärmeentwickelung bei der Mischung, der Annahme ebensolcher Verbindungen einige Wahrscheinlichkeit.

Zu den bei wässerigen Mischungen der Essigsäure erlangten Resultaten ist noch zu bemerken, dass infolge wachsender Leitungsfähigkeit der Mischung beim Zusatz des Wassers keine genaueren Messungen angestellt werden konnten, solange die Mischung weniger als 30 Prozent Essigsäure enthielt.

Tabelle 6. Wasser und Äthylalkohol.

Prozentgehalt des Alkohols	K	Entsprechendes Hydrat	Prozentgehalt des Alkohols	K	Entsprechendes Hydrat
0	75·50		50	44·11	
5	72·30		55	39·93	
10	67·95		60	36·31	
15	65·36		65	34·60	
20	61·79		70	33·66	
25	60·21		72	33·86	$C_2H_6O+H_2O$
30	59·55	$C_2H_6O+6H_2O$	75	30·30	
32	55·20		80	28·15	
35	50·52		85	26·58	
40	48·40		90	25·71	
46	48·40	$C_2H_6O+3H_2O$	95	25·27	
			99·8	25·02	

Tabelle 7. Wasser und Methylalkohol.

0	75·50		50	57·14	
5	73·24		55	52·51	
10	72·30		60	50·00	
15	70·73		65	46·76	
20	69·20		70	45·16	
25	67·94		75	44·11	
30·8	67·94	CH_4O+4H_2O	78	44·62	$2CH_4O+H_2O$
35	64·14		80	40·98	
37	61·50		85	38·05	
40	60·22		90	36·30	
45	59·41		95	34·05	
47·5	60·22	CH_4O+2H_2O	99·7	34·05	

Tabelle 8. Methylalkohol und Äthylalkohol.

Prozentgehalt des Äthylalkohols	K	Prozentgehalt des Äthylalkohols	K
0	34·05	60	26·20
10	31·91	70	25·71
20	30·21	80	25·34
30	28·54	90	25·36
40	27·59	100	25·02
50	26·78		

Tabelle 9.

Wasser und Propylalkohol.

Prozentgehalt	K	Hydrat	Prozentgehalt	K	Hydrat
0	75·50		65	37·52	
10	69·50		70	36·87	
20	62·80		77	36·00	$C_3H_8O+H_2O$
25	60·08		80	28·92	
35	53·35		90	21·60	
50	44·63		95	20·73	
55	42·00		99·8	20·45	
60	38·75				

Tabelle 10.

Wasser und Glycerin.

0	75·5		58	69·20	
10	73·24		65	64·14	
20	72·30		73	61·79	
30	71·36		80	59·40	
40	71·36		89	57·80	
48·5	71·46		94	56·54	
56	72·30	$C_3H_8O_3+H_2O$			

Tabelle 11.

Wasser und Essigsäure.

0	75.50		70	39·48	
30	64·20		74	36·62	
40	61·79		77	36·87	$C_2H_4O_2+H_2O$
50	60·80		80	22·90	
60	60·80		100	10·30	
62·5	61·25	$C_2H_4O_2+2H_2O$			

Tabelle 12 und die Kurve Fig. 8 zeigt die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers mit der Temperatur, wozu ich später noch einiges bemerken werde.

Tabelle 12.

Wasser.

Temperatur	K	Temperatur	K
0°	79·46	15	75·50
2	80·84	20	73·92
4	85·20	27	72·70
6	80·84	40	69·80
7	79·40	65	64·32
9	77·95	80	60·50
12	76·20	88	57·90

Der augenscheinliche Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten der das Hydroxyl enthaltenden Substanzen brachte mich auf den Gedanken, nach einer Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten und chemischer Konstitution zu suchen. Der hohe Wert für Glycerin, wie der Unterschied der Werte für Propyl- und Isopropylalkohol zeigte sofort einen Einfluss der Dichte, der überhaupt infolge der allgemeinen Eigenschaften der Substanzen erwartet werden musste.

Versuchsweise ging ich von einer Formel:

$$K = \frac{D}{M}(a_1 K_1 + a_2 K_2 + \ldots.)$$

aus, wo D die Dichte, M das Molekulargewicht der Substanz bezeichnen, a_1, a_2, K_1, K_2 die Anzahl von Atomen oder Atomgruppen einer und derselben Art im Molekül resp. die Dielektrizitätskonstanten derselben, welche letztere sich durch die Beobachtung in folgender Weise bestimmen lassen.

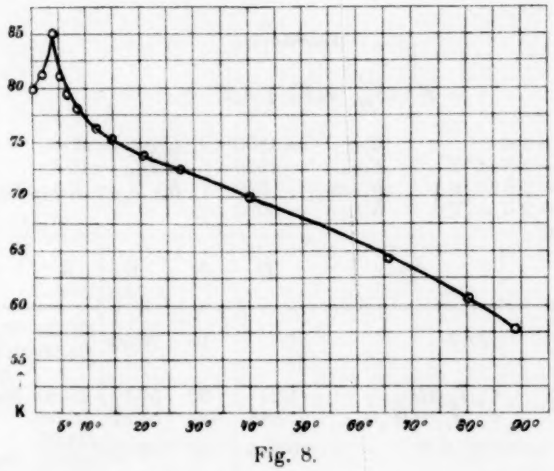


Fig. 8.

Zuerst wurden die Werte der Konstanten für Wasserstoff K_H und für Kohlenstoff K_C bestimmt durch Substanzen, die aus diesen Elementen einfach zusammengesetzt sind, ohne Atomgruppen zu enthalten.

Dieselben standen in einem ungefähren Verhältnis von 1 : 12, welches auch das Verhältnis ihrer Molekulargewichte ist. Es wurden dann die Werte $K_H = 2{\cdot}6$, $K_C = 31{\cdot}2$, $K_O = 41{\cdot}2$ als fest genommen, und derjenige Wert, $K_{(OH)} = 1356$, für Hydroxyl gewählt, welcher sich aus dem beobachteten Wert von Wasser ergiebt.

Zunächst wurden die Werte für alle diejenigen Hydroxyl enthaltenden Substanzen, die schon bestimmt waren, berechnet, welche in Tab. 13 neben dem beobachteten Wert angegeben sind, nebst dem einige andere Atomgruppen enthaltenden Substanzen. Die Übereinstimmung war mir selbst überraschend.

Bei festen Körpern ebenso wie bei Flüssigkeiten, die keine Atomgruppen enthalten, scheinen die Dielektrizitätskonstanten der Elemente gleich dem Produkt aus der des Wasserstoffs in das Molekulargewicht des Elements zu sein.

In diesem Fall geht die Formel in folgende einfache Form über: $K = {}_xD$, wo ${}_x = K_H$ ist. Die in Tab. 14 dargestellten Werte sind aus den Formeln $K = 2{\cdot}6\,D$ berechnet.

Schwefel verlangt den Wert $K_S = M_x/2$ statt M_x, weshalb er mit seinen Verbindungen in Tab. 13 mit angeführt ist.

Es scheint daher doch wohl kaum zufällig zu sein, dass eine so grosse Anzahl von Substanzen mit ganz verschiedenen Eigenschaften mit meinen Formeln in Einklang zu bringen sind.

Tabelle 13.

$$K = \frac{D}{M}\,(a_1K_1 + a_2K_2 + \cdots)$$

$K_H = 2{\cdot}6$	$K_{(OH)} = 1356$	$K_{(CH_2)} = 41{\cdot}6$
$K_C = 2{\cdot}6 \times 12$	$K_{(CO)} = 1520$	$K_{(CH_3)} = 46{\cdot}8$
$K_O = 2{\cdot}6 \times 16$	$K_{(COH)} = 970$	$K_S = 2{\cdot}6 \times 32/2$
$K_X = 2{\cdot}6 \times M_X$	$K_{(NO_2)} = 3090$	

Substanz	Formel	D	M	K ber.	K beob.	Beobachter
Wasser	HOH	1	18	75·50	75·50 78·00	Thwing Mittel von acht Beobachtern
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	1·26	92	57·17	56·20	Thwing
Rohrzucker	$C_{12}H_{14}(OH)_8O_3$	1·588	342	53·67	53·50	„
Methylalkohol	CH_3OH	0·796	32	34·38	34·05 32·60	„ Tereschin
Äthylalkohol	C_2H_5OH	0·8	46	25·00	25·02 26·20	Thwing Mittel von fünf Beobachtern
Propylalkohol	$CH_3(CH_2)_2OH$	0·82	60	20·32	20·45	Thwing
-iso		0·7879	60	19·51	19·82	„
Amylalkohol	$C_4H_9(CH_2)(OH)$	0·8296	88	14·48	14·62 15·00	„ Cohn u. Arons
Allylalkohol	C_3H_5OH	0·85	58	21·54	21·60	Thwing
Cetylalkohol	$C_{16}H_{33}OH$	0·818	242	6·56	6·42	„
Weinsäure	$C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$	1·75	150	35·02	35·90	„
Milchsäure	$CH.OH.CH_3.CO_2H$	1·215	90	20·97	20·90	„
Kreosol	$C_6H_3.OH.OCH_3.CH_3$	1·0894	138	12·63	11·75	„
Ameisensäure	$OH\,COH$	1·223	46	61·88	62·00	„

Substanz	Formel	D	M	K ber.	K beob.	Beobachter
Aldehyd	CH_3COH	0·807	44	18·55	18·55	Thwing
Salicylaldehyd	$C_6H_4.OH.COH$	1·172	132	20·46	19·21	„
Propylaldehyd	$C_2H_5.COH$	0·866	58	14·52	14·41	„
Benzaldehyd	$C_6H_5.COH$	1·063	106	11·70	14·48	„
Valeraldehyd	$CH_3(CH_2)_3COH$	0·884	86	11·92	11·76	„
Kuminaldehyd	$C_6H_4(C_3H_7)COH$	0·9832	148	8·37	10·68	„
Chloral	$CCl_3.COH$	1·549	147·5	13·43	5·47	„
Aceton	$CH_3.CO.CH_3$	0·792	58	21·85	21·85	„
Methyläthylketon	$CH_3CO.C_2H_5$	0·8125	72	18·42	18·44	„
Acetylchlorid	$CH_3.CO.Cl$	1·138	78·5	24·06	25·30	„
Methylpropylketon	$CH_3.CO.C_3H_7$	0·828	86	16·06	16·75	„
Acetophenon	$CH_3.CO.C_6H_5$	1·032	120	15·08	16·24	„
Dipropylketon	$C_3H_7.CO.C_3H_7$	0·82	114	12·52	12·44	„
Methylhexylketon	$CH_3.CO.C_6H_3$	0·818	128	11·41	10·42	„
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	1·20	123	32·19	32·19	„
Nitromethan	$CH_3.NO_2$	1·096	61	56·35	56·36	„
Nitrotoluol	$C_6H_4.CH_3.NO_2$	1·136	137	27·38	26·58	„
Äthylnitrat	$C_2H_5.O.NO_2$	1·132	91	35·30	17·72	„
Valeriansäure	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	0·9577	102	3·15	3·06	„
Buttersäure	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	0·9587	88	3·20	3·16	„
					3·00	Tereschin
Toluol	$C_6H_5.CH_3$	0·886	92	2·37	2·37	Thwing
					2·36	Palaz
					2·30	Thomasewski
					2·37	Landolt u. Jahn
Metaxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	0·878	106	2·41	2·38	Negreano
Paraxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$	0·862		2·37	2·38	Thomasewski
					2·23	Landolt u. Jahn
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1·292	76	2·47	2·50	Thwing
					2·61	Palaz
					2·60	Quincke
					2·30	Weber
Schwefel	S	1·98	32	2·58	2·69	Mittel von 12 Beobachtern
Gips	$CaSO_4$	2·30	232	5·60	5·61	Thwing
Kupfersulfat	$CuSO_4 + {}_5H_2O$	2·274	249·5	5·51	5·46	„
Baryumsulfat	$BaSO_4$	4·47	233	11·20	11·40	„
Bleisulfat	$PbSO_4$	6·38	302	15·72	15·80	„
Bleisulfid	PbS	7·30	238·4	17·91	17.92	„
Kaliumsulfat	K_2SO_4	2·65	174	6·25	6·45	„

Wasser, Eisessig und Zucker verhalten sich in festem Zustand gerade so, als ob die Atomgruppen, welchen sie ihre im flüssigen Zustand so grossen Dielektrizitätskonstanten zu verdanken scheinen, nicht mehr als solche vorhanden wären.

Wird dies angenommen, so darf man die eigentümliche Änderung der Dielektrizitätskonstante des Wassers mit der Temperatur, wie das abnorme Verhalten alkoholischer Mischungen durch die Annahme erklären, dass eine vollständige Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu Hydroxyl nur bei ganz bestimmter Temperatur resp. bei vollkommener Reinheit der Substanz stattfindet, und es liegt die Vermutung

Tabelle 14.

$K = 2{\cdot}6\,D$

Substanz	Formel	D	K ber.	K beob.	Beobachter
Benzol	C_6C_6	0·898	2·32	2·31	Mittel von neun Beobachtern
Oktan	C_8H_{18}	0·718	1·87	1·93	Landolt und Jahn
Dekan	$C_{10}H_{22}$	0·746	1·94	1·97	„ „ „
Petroleum		0·8	2·08	2·06	Mittel von 10
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	0·856 0·87	2·23 2·26	2·23	„ „ 12
Citronenöl		0·853	2·22	2·25	Thomasewski
Vaselinöl		0·863	2·24	2·17	Hopkinson
Chloroform	$CHCl_3$	1·526	3·97	3·95	Thwing
Bromoform	$CHBr_3$	2·83	7·36	7·42	„
Paraffin		0·87 bis 0·91	2·26 bis 2·36	2·18 „ 2·32 1·99 2·28 2·17 2·31	„ „ Boltzmann Gordon Hopkinson Winkelmann Donle
Ebonit		0·97	2·52	2·53	Mittel von 12
Porzellan		1·739	4·52	4·20	Thwing
Glas (Spiegel)		2·4	6·24	5·84	„
Sandstein		2·36	6·18	6·20	„
Sand		2·8	7·28	7·43	„
Marmor	$CaO.CO_2$	2·65	6·89	6·14	„
Kalkspat	$CaO.CO_2$	2·75	7·20	7·35	„
Steinsalz	$NaCl$	2·16	5·61	5·81	„
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1·58	4·12	4·16	„
Eis	H_2O	0·92	2·50	2·85	„
Eisessig	$C_2H_4O_2$	1·06	2·76	2·79	„
Kaliumchlorat	$KClO_3$	2·33	6·06	6·18	„
Kaliumkarbonat	K_2CO_3	2·29	5·95	5·62	„
Kupferoxyd	CuO	2·65	6·25	6·45	„
Eisenoxyd	FeO	5·12	13·31	14·20	„
Baryumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	3·23	8·39	9·15	„
Bleikarbonat	$PbCO_3$	6·57	17·08	18·58	„
Bleioxyd	PbO	9·29	25·15	25·90	„

nahe, dass bei den Mischungsverhältnissen, wo die singulären Punkte auftreten, eine vollkommene Verbindung der Flüssigkeiten zu Hydraten eintritt.

Die vollständige Durchführung der hier aufgestellten Hypothesen erfordert eine viel mannigfaltigere experimentelle Erfahrung, als sie mir augenblicklich zu Gebote steht. Jedoch bietet die einfache und genaue Methode, welche nur eine von den vielen Früchten der in so viele Gebiete übergreifenden Entdeckungen von Hertz ist, die nötigen Hilfsmittel, um diese Annahme, welche durch meine eigenen Resultate wie die anderer Beobachter einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt hat, zu bestätigen oder zu wiederlegen.

Über elektrische Konvektion, Sedimentation und Diffusion.

Von

O. Lehmann.

(Mit 10 Textfiguren.)

Lässt man die Spannungsdifferenz zwischen zwei in eine Flüssigkeit eingesenkten Elektroden immer mehr anwachsen, so tritt zu der elektrolytischen Leitung die konvektive, welche auch bei nicht zersetzbaren Flüssigkeiten beobachtet werden kann und beim Durchgang der Elektrizität durch Gase als „elektrischer Wind" bezeichnet wird.

Zur Beobachtung der elektrischen Konvektion in Flüssigkeiten dient am bequemsten das mikroskopische Verfahren, wie es bereits früher an anderer Stelle beschrieben wurde[1]). Benutzt man als Stromquelle einen Wechselstromgenerator (beispielsweise einen Funkeninduktor, in dessen Primärspule man regulierbaren Wechselstrom einleitet), so verlaufen die Strömungen sehr regelmässig, indem die Flüssigkeit von den Spitzen der Elektroden abgestossen wird und, allmählich ihre elektrische Ladung verlierend, im Bogen wieder dahin zurückkehrt[2]).

Verwickelter werden die Erscheinungen bei Verwendung von Gleichstrom, da hier nicht, wie bei Wechselstrom, entgegengesetzt elektrisierte Schichten rasch aufeinander folgen, so dass die Neutralisation der elektrischen Ladungen, besonders wenn die Flüssigkeit schlecht leitet, nur langsam erfolgen kann. Tritt der Strom in eine Elektrode ein, so wird durch die elektrische Kraft zunächst von der Spitze[3]) derselben die Flüssigkeit abgeschoben, so dass der Polarisationszustand, der ursprünglich dem in Fig. 1 gezeichneten Verlauf der Kraftlinien entsprach, nunmehr so geändert erscheint, wie Figur 2 zeigt. Die elektrisierten Flüssigkeitsteilchen, welche von der Spitze der Elektrode abgestossen

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 469. 1877 und Molekularphysik I, 850 und II, 220 u. 229.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, Tafel XX, Fig. 31a.

[3]) Vergl. Molekularphysik II, 222.

worden sind, bilden gewissermassen eine fadenförmige Verlängerung derselben.

Da nun infolge der gleichartigen Elektrisierung der abgestossenen Flüssigkeitsteilchen sich dieselben voneinander zu entfernen streben, so tritt alsbald eine bauchige Verbreiterung der gedachten scheinbaren Elektrodenverlängerung ein, der Polarisationszustand ändert sich also entsprechend Fig. 3.

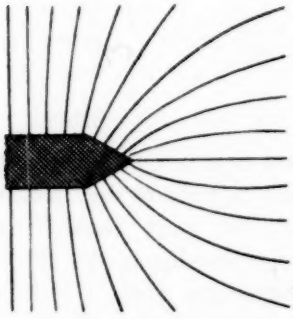


Fig. 1.

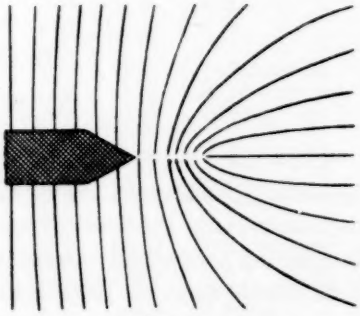


Fig. 2.

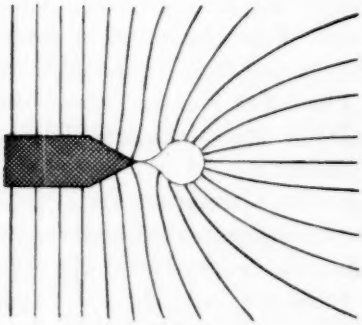


Fig. 3.

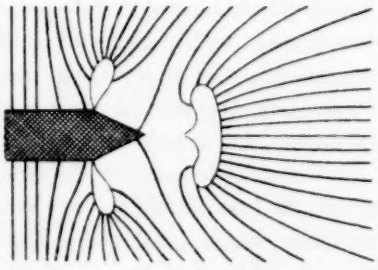


Fig. 4.

Wären keine Hindernisse vorhanden, so würde der von der Elektrode abgewandte Teil der elektrischen Fläche sich kugelförmig zu wölben suchen. Da indes die ruhende Flüssigkeit der fortschreitenden elektrisierten Widerstand entgegensetzt, so tritt hutpilzartige Verbreiterung ein, ähnlich wie beim Eintreten eines Wasserstrahls in eine ruhende Wassermasse.

Hierdurch wird, wie Fig. 4 andeutet, das elektrische Feld in so beträchtlichem Masse gestört, dass das grösste Potentialgefälle nicht mehr an der Spitze der Elektrode vorhanden ist, sondern an den Seiten-

flächen, so dass dort neue elektrische Ströme hervorbrechen, die ihrerseits das Feld wieder derart ändern, dass abermals Entladung an der Spitze stattfindet etc. Die Folge dieser Wirkungen ist, dass sich anstatt der oben erwähnten einfachen Wirbel an den Spitzen der Elektroden eine Strömung ausbildet, wie sie Fig. 5 anzudeuten versucht[1]).

Dauert die Zufuhr der Elektrizität ungeschwächt an, so bildet sich allmählich eine stationäre Bewegung aus, welche im wesentlichen der beschriebenen gleicht, indes derart sich davon unterscheidet, dass sich die einzelnen Schlingen der Strömungslinien in geschlossene längliche Wirbel verwandeln, indem mechanische Übertragung der Elektrizität auf einzelne kurze Strecken durch Leitung ersetzt wird.

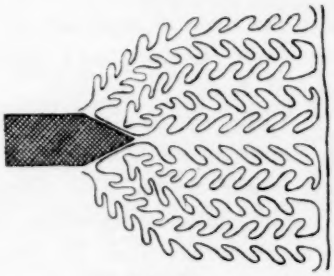


Fig. 5.

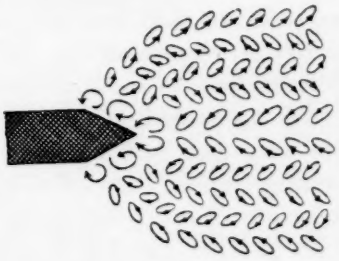


Fig. 6.

Die ganze, zwischen Objektträger und Deckglas befindliche Flüssigkeitsschicht zerfällt also, abgesehen von den den Elektroden dicht anliegenden Wirbeln, in ein System länglicher Wirbel, welche die Kraftlinien unter etwa 45° schneiden und abwechselnd nach der einen und anderen Seite gerichtet sind, so dass sie sich gegenseitig unter nahezu rechten Winkeln treffen.

Am besten lassen sich diese Wirbel zur Anschauung bringen bei Acetal, welchem zur Erkennung der Strömungslinien feinzerteiltes Berlinerblau[2]) beigemischt ist. Zur Erzeugung des Stromes dient am einfachsten eine Influenzmaschine, welche so in Drehung gehalten wird, dass sie etwa 10000 Volt Spannung liefert. Die Farbstoffteilchen sammeln sich dann im Innern der Wirbel, so dass diese als dunkelblaue, scharfbegrenzte Streifen in der farblosen Flüssigkeit erscheinen. Auch bei Anwendung anderer Flüssigkeiten, wie Benzol, Zitronenöl, Lavendelöl, Zimmtöl etc., sowie anderer Farbstoffe, z. B. Karmin, Smaragdgrün,

[1]) Die Figuren sind nur als schematische zu betrachten.

[2]) Sogenannte Tuschierfarbe, in Tuben zu beziehen von Th. Günzberg in Würzburg.

Tusche etc. konnte ich ähnliche Bewegungen beobachten, doch treten naturgemäss bei der ungleichmässigen Beschaffenheit der Glasflächen mancherlei Störungen ein, welche zuweilen die Erscheinung ganz verdecken.

Eine sehr wesentliche Störung wird bedingt durch die Elektrisierung der Flüssigkeiten durch Reibung an festen Körpern. Schon früher wurde darauf hingewiesen[1]), dass infolge der Reibung der Flüssigkeiten an Elektroden und Glasflächen sich häufig an einer Elektrode die Strömung viel heftiger ausbildet als an der andern, ja zuweilen wird die Flüssigkeit geradezu gegen eine Elektrode hingezogen, während sie von der anderen abgestossen wird.

Befinden sich feinzerteilte Pulver in der Flüssigkeit, so werden auch diese elektrisch, und man sieht deshalb in den oben angegebenen Fällen eine stetige Wanderung des Pulvers nach einer Richtung und schliesslich Anhäufung an einer Elektrode, gewöhnlich der positiven.

Bei Anwendung von Berlinerblau in Acetal sammeln sich beispielsweise nach und nach an der positiven Elektrode lange Fäden aus aneinandergereihten Farbstoffteilchen, noch besser zeigen dies schwarze Ölfarbe oder Tusche, Kadmiumgelb und zahlreiche andere Farben. Sehr hübsch gestaltet sich der Versuch bei Florentinerlack (von Th. Günzberg in Würzburg), in welchem sich grössere hellrote Körnchen vorfinden, welche sich nach Schluss des Stromes sofort zu Ketten aneinanderreihen und rasch der Anode zustreben, die feineren braunvioletten Teilchen zur Seite drängend.

Eine weitere Störung ist verursacht durch die Leitungsfähigkeit der Pulver, welche bedingt, dass sich die Enden jedes Farbstoffteilchens als sekundäre Elektroden verhalten, von welchen selbst wieder Flüssigkeitsströmungen ausgehen. Sind die Teilchen gleichmässig in der Flüssigkeit verteilt, so kommt die Wirkung nicht merklich zur Geltung; ebenso, wenn sich die Teilchen, was insbesondere bei Tusche sehr schön zu beobachten ist[2]), in Ketten aneinanderreihen, welche den Verlauf der Kraftlinien darstellen[3]). In der Regel treten aber da und dort Stockungen ein, welche zu einer Anhäufung von Teilchen führen, die als se-

[1]) Wied. Ann. **22**, 332. 1884 und Molekularphysik I, 829.

[2]) Vergl. Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 477. 1877. Schon Lykopodium in verdünntem Glycerin zeigt die Erscheinung. Besser würden sich Sporen von Bovista eignen. Sehr hübsche Kraftliniensysteme erhält man mit Narceïn.

[3]) Am besten eignet sich die Tusche in Tuben von Günzberg. Durch Erzeugung der Linien in geschmolzenem Harz und Erstarrenlassen desselben während des Stromdurchgangs könnte man permanente Kraftliniendarstellungen erhalten.

kundäre Elektroden am einen Ende die benachbarten Teilchen anziehen, am entgegengesetzten abstossen. Jedes solche Häufchen zeigt deshalb gegen die Anode hin einen scharf abgegrenzten, von einem hellen Hof umgebenen Kopf, gegen die Kathode zu einen in beständiger wellenförmiger Bewegung befindlichen diffus endigenden Schweif, wie in Fig. 7 speziell für den Fall von in Acetal zerteiltem Berlinerblau dargestellt ist[1]).

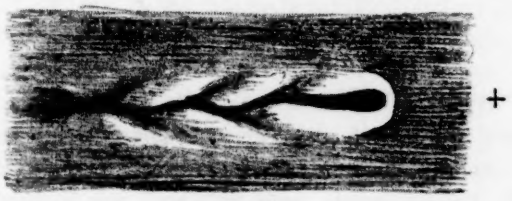


Fig. 7.

Sind zahlreiche derartige Gebilde vorhanden, von denen sich ausserdem die meisten als Ganzes fortbewegen, so erscheint die Flüssigkeit wie mit kleinen fischartigen lebenden Wesen erfüllt. Wird die Richtung des Stromes umgekehrt, so wenden auch sofort diese Fischchen ihre Köpfe nach der entgegengesetzten Seite.

Neben diesen Fischchen finden sich gewöhnlich (besonders bei Tusche) noch einzelne grössere Partikelchen, welche sich mit rasender Geschwindigkeit um ihre Axe drehen und infolgedessen als genau runde Flecke erscheinen. Die kreiselnde Bewegung ist ganz wie bei dem als „elektrischer Tourbillon" bekannten Spielzeug dadurch bedingt, dass das isolierende Teilchen, welches auf den den Elektroden zugewandten Seiten gleichartige Elektrizität aufgenommen hat, das Bestreben hat sich um 180° zu drehen, wobei sich die Elektrisierung umkehrt, somit ein neuer Antrieb zur Drehung erfolgt etc.

In allen Fällen ist, wie bemerkt (falls die Spannung nicht zu hoch gewählt wird), das Endresultat die Ansammlung der Farbstoffpartikelchen an einer Elektrode, eine Erscheinung, die vielleicht in manchen Fällen, z. B. bei zähen öligen Flüssigkeiten, dazu Verwendung finden könnte, einen vorhandenen suspendierten Niederschlag in einfacher Weise von der Flüssigkeit zu trennen. Man könnte diese Ausfällung feinzerteilter Pulver, welche namentlich von W. Holtz studiert wurde[2]), „elektrische Sedimentation" nennen.

[1]) Die Wellen entstehen wahrscheinlich durch Bildung neuer Sekundärpole an den Seiten, ähnlich wie in dem in Figur 4 dargestellten Fall. Durch die erzeugten Strömungen wird das lockere Gebilde derart deformiert, dass die neuen Pole kontinuierlich gegen das Schweifende fortrücken und dort verschwinden.

[2]) Vergl. Molekularphysik I, 831.

Neben dieser einfachen, auch in nicht zersetzbaren Flüssigkeiten auftretenden Sedimentation zeigt sich speziell bei Elektrolyten noch eine etwas verschiedene, wenn auch vielleicht im Prinzip gleichartige, welche zu einer Ausscheidung des suspendierten Körpers zwischen den Elektroden, gewöhnlich in der Mitte der Flüssigkeit, führt.

Ich beobachtete dieselbe in folgenden Fällen:

1. Chinesische Tusche.

a. Suspendiert in Wasser.

Am besten eignet sich die gebrauchsfertig präparierte, unter der Bezeichnung Liquid-chinese-ink von E. Wolff & Sohn in kleinen Fläschchen käufliche Tusche, welche man genügend mit Wasser verdünnt, um ein unter dem Mikroskop hellgrau erscheinendes Präparat zu erhalten. Die Elektroden werden mit einer Stromquelle, welche ca. 70 Volt Spannung erzeugt, verbunden. Man sieht dann folgendes: Beide Elektroden umgeben sich mit Höfen, die Anode mit einem dunkelgrauen, scharf umgrenzten, die Anode mit einem blassgrauen mit dunklem Saum, wie Fig. 8 zeigt.

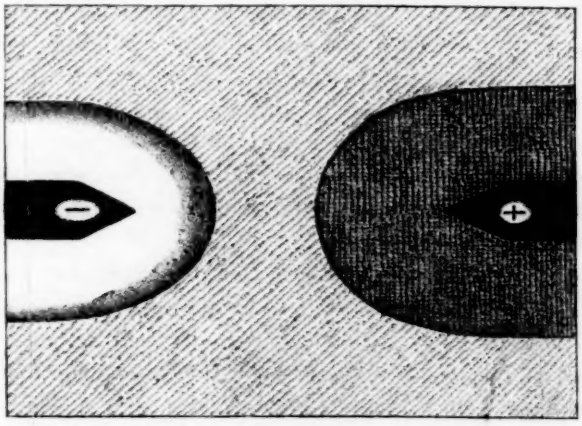


Fig. 8.

Beide Höfe nehmen rasch an Grösse zu, der positive aber wesentlich schneller als der negative, so dass sie schliesslich in der Nähe der Kathode zusammentreffen. Sobald dies geschieht, bildet sich an der Grenze sofort gegen die Anode zu ein schwarzer Niederschlag von Tusche, gegen die Kathode hin dagegen klärt sich die Flüssigkeit auf, wodurch neben dem schwarzen Niederschlag eine völlig farblose Zone

entsteht, welche in heftige wellenförmige Bewegung gerät, während der übrige Teil der Flüssigkeit nach wie vor in völliger Ruhe verharrt.

Fasst man während der Ausbreitung der Höfe einzelne suspendierte Partikelchen unter Beiziehung eines Fadenkreuzes im Okular näher ins Auge, so verraten sie nicht die geringste Bewegung, nur im Momente, wo die Grenze eines Hofes über sie hinwegschreitet, erfolgt eine Art Zuckung, als ob sie sich etwas gegen den Hof hinbewegten oder davon entfernten. Augenscheinlich sind also die Veränderungen in der Verteilung der Tuschekörperchen, welche sich durch die dunkle Farbe des positiven Hofes, sowie den dunklen Saum des negativen zu erkennen geben, durchaus anderer Art als diejenigen, welche die elektrische Konvektion begleiten. Es scheint mir nur die eine Erklärung möglich, dass von den Elektroden aus eine chemische Änderung der Flüssigkeit, in welcher sie suspendiert sind (Wasser mit einer Spur Leim) fortschreitet, welche eine Sedimentation gewöhnlicher Art zur Folge hat, aber an beiden Elektroden verschieden, an der positiven so, dass sich die Teilchen zu einem dichten Netzwerk aneinandergliedern, während sie sich aus dem negativen gegen dessen Grenze hin zurückziehen. Die Säume der beiden Höfe sind entgegengesetzt elektrisch, wodurch die Wirbelbewegungen beim Zusammentreffen veranlasst werden und damit auch die Elektrisierung der Tuschepartikelchen (durch Reibung), so dass diese, wie bei der elektrischen Sedimentation, der Anode zustreben, während sich die von ihnen befreite, entgegengesetzt elektrischen Flüssigkeit der Kathode zuwendet.

Verwendet man an Stelle der käuflichen flüssigen Tusche in Wasser angeriebene echt chinesische, so erhält man eine minder homogene Suspension, auch sind die Teilchen nicht von gleicher Feinheit. Hierdurch wird namentlich die Entstehung des positiven Hofes beeinträchtigt, derselbe erhält einen sehr dunklen Rand, vor welchem eine blasse Zone vorauswandert. Im übrigen sind die Erscheinungen die gleichen.

Noch weniger geeignet ist die in Tuben unter der Bezeichnung „Lampenschwarz" käufliche Aquarellfarbe, doch zeigt sie namentlich die Ausbildung des positiven Hofes noch sehr deutlich.

Gewöhnlicher Russ, mit Alkohol angefeuchtet und dann in Wasser fein zerrieben, ist für den Versuch zu grobkörnig.

b. Suspendiert in Alkohol.

Die käufliche flüssige Tusche lässt sich ebenso wie mit Wasser auch mit Alkohol verdünnen. In solchem alkoholischem Präparat zeigen sich lebhafte wirbelnde Strömungen, welche die Ausbildung der Höfe beein-

trächtigen, dieselben schreiten aber nichtsdestoweniger vor, treffen in der Nähe der Kathode zusammen und erzeugen dort einen schwarzen Niederschlag.

c. Suspendiert in Glycerin.

Versetzt man die flüssige Tusche mit Glycerin, so erhält man ein Präparat, welches sich zur Beobachtung noch wesentlich besser eignet als das wässerige, da die Zähflüssigkeit des Glycerins alle störenden Bewegungen der Flüssigkeit hindert.

Der positive Hof erscheint nicht merklich dunkler als die umgebende Flüssigkeit und ist nur durch einen schmalen hellen Saum kenntlich Der negative Hof hat einen dunkeln, innen scharf begrenzten, aussen verwaschenen Saum. Beim Zusammentreffen der Höfe wird der betreffende Teil des negativen Saumes tiefschwarz, während der überdeckte Teil des positiven Hofes völlig entfärbt wird, wie Fig. 9 zeigt.

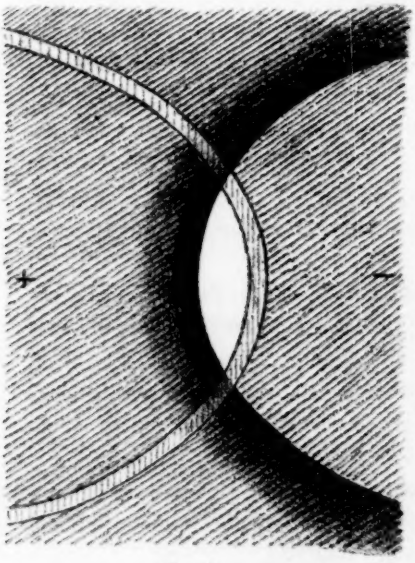


Fig. 9.

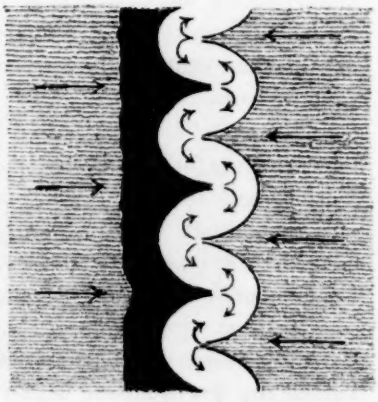


Fig. 10.

Bei weiter fortgesetzter Überdeckung der Höfe wiederholen sich diese Erscheinungen jeweils da, wo sich die Säume durchschneiden, so dass schliesslich, wie Fig. 10 zeigt, eine gegen die Kathode hin von einem farblosen Saum begrenzte Anhäufung von Tusche entsteht. Die angrenzenden Flüssigkeiten stören den geradlinigen Verlauf dieser Anhäufung, indem sie in der Richtung der Pfeile in ziemlich regelmässigen

Abständen Einbuchtungen erzeugen, und, wie bei konvektiver Leitung vordringend, Wirbelbewegungen erregen. Die Bildung des Tuscheniederschlags erfolgt etwa $^1/_4$ der ganzen Elektrodendistanz von der Kathode entfernt.

d. Suspendiert in Zuckerlösung.

Ähnlich dem vorigen Fall. Die Ausbreitung der Höfe erfolgt um so rascher, je geringer der Zuckergehalt, d. h. je geringer die Zähigkeit der Flüssigkeit. Bei grossem Zuckergehalt vermag selbst eine Spannung von 2000 Volt die Erscheinung nicht mehr hervorzurufen.

e. Suspendirt in Gallerte.

Verdünnt man flüssige chinesische Tusche mit Wasser, bringt einen Tropfen auf den Objektträger, legt ein Blättchen Gelatine und sodann das (uhrglasförmige) Deckglas[1]) auf, erwärmt, bis die Gelatine geschmolzen ist, bewirkt durch hin- und herschieben wieder gleichmässige Verteilung der Tuschepartikelchen und leitet nun einen Strom von ca. 200 Volt Spannung hindurch, so beobachtet man folgendes. Obschon die Flüssigkeit zu einer ziemlich steifen Gallerte erstarrt, findet das Fortschreiten der Höfe ebenso wie bei den besprochenen reinen Flüssigkeiten statt. Der positive Hof ist kaum merklich dunkler als die umgebende Gallerte, hat indes zwei Säume, einen inneren schmalen, sehr dunkeln und einen breiten äusseren, weniger dunkeln. Der negative Hof besteht aus einem der Elektrode anliegenden, hellen Teil, auf diesen folgt, durch eine ziemlich scharfe Grenze getrennt, eine dunklere Zone, sodann eine beiderseits sehr scharf begrenzte schmale, fast linienförmige, von Tuschepartikelchen völlig freie Zone, sodann ein äusserer breiter Saum, welcher dunkler ist als die umgebende Gallerte. Treffen bei der Ausbreitung der Höfe die beiden äusseren Säume aufeinander, so vollzieht sich alsbald an den inneren Zonen eine eigentümliche Änderung. Die schmale dunkle innere Zone des positiven Hofes umgiebt sich beiderseits mit schmalen farblosen Zonen und nimmt intensiv dunkelblaue Farbe an, die scharfbegrenzte schmale, farblose Zone des negativen Hofes verbreitert sich und kommt in wellenförmige Bewegung. Auch die blaue Zone des positiven Hofes kommt allmählich in Wellenbewegung und sendet fransenartige Streifen eines Gelatineniederschlags aus. In dem hellen Teil des negativen Hofes, in der Nähe der Kathode, entstehen zahlreiche, regelmässig sechseckige farblose Krystalltäfelchen. Nach und nach wird an den wellenförmig bewegten Zonen

[1]) Vergl. Molekularphysik I, 121.

durch Erhitzung die Gelatine verflüssigt und dadurch die weitere Beobachtung gestört.

Wie man sieht, ist hier die Erscheinung erheblich komplizierter, das Auftreten der blauen Farbe, sowie der Krystalltafeln zeigt aber deutlich, dass es sich um chemische Änderungen in den Höfen handelt, worauf auch noch der weitere Umstand hinweist, dass die Gelatine in der Nähe der Elektroden so sehr aufquillt, dass das Deckglas unter Entstehung von Hohlräumen in der Mitte der Gallerte gehoben wird Dass diese chemischen Änderungen zugleich die Ursache der veränderten Verteilung der Tuschepartikelchen sind, ist schon deshalb anzunehmen, weil in der steifen Gallerte rein mechanische Wirkungen ausgeschlossen erscheinen.

2. Berlinerblau.

a. Suspendiert in Wasser.

Der von der Anode ausgehende Hof ist kaum sichtbar, nur wenig dunkler als die übrige Flüssigkeit, der negative Hof ist dicht an der Elektrode farblos, hierauf folgt eine dunklere Zone, dann ein sehr breiter hellerer Saum mit scharfer äusserer Grenze. Sobald diese äussere Grenze sich einem Farbstoffteilchen auf kurze Entfernung genähert hat, wird dieses deutlich angezogen, bleibt aber wieder unbeweglich, sobald die Grenze darüber fortgeschritten ist.

Beim Zusammentreffen der Höfe entsteht, ähnlich wie bei Tusche, ein Niederschlag gegen die Anode zu, eine farblose Zone nach entgegengesetzter Richtung und Wellenbewegung in beiden. Nach und nach wandern alle Farbstoffteilchen zur Anode.

b. Suspendiert in Glycerin.

Der positive Hof ist ebenfalls kaum sichtbar und tritt erst bei Anwendung von viel Farbstoff einigermassen hervor. Dem negativen fehlt der bei Wasser beobachtete breite äussere Saum. Die Niederschlagsbildung erfolgt wie im vorigen Fall.

3. Gummigutt.

Suspendiert in Wasser.

Die beiden Höfe sind kaum sichtbar. Der negative hat einen etwas dunkleren Saum, die Existenz des positiven verrät sich nur dadurch, dass beim Zusammentreffen mit dem negativen, in etwa $^1/_3$ der Elektrodendistanz vom negativen entfernt, plötzlich die Bildung des Niederschlags und der farbstofffreien Zone erfolgt. Die auftretenden Wellenbewegungen sind sehr regelmässig und lassen sich gut verfolgen.

Ausser den genannten Farbstoffen untersuchte ich noch Karmin, Indigo, Ultramarin, Ocker, Saftgrün, Zinnober, Drachenblut und Anilinviolett (Lackfarbe), sämtlich in Wasser suspendiert. Die Ergebnisse waren den obigen ganz ähnlich, so dass weitere Beschreibung unnötig erscheint.

In wasserfreien Flüssigkeiten, wie Alkohol, Propylalkohol, Chinolin etc. zeigten sich die Erscheinungen nicht, dagegen konnten in reinem Wasser, welchem nur spärliche Partikelchen von Lampenschwarz beigemischt waren, immer noch Andeutungen gefunden werden, so dass allem Anschein nach die Zerlegung des Wassers durch Elektrolyse als der eigentliche Grund der Hofbildung und der konvektiven Wirbelbewegungen beim Zusammentreffen der Höfe anzusehen sind.

Da nun durch die Elektrolyse die Beschaffenheit des Wassers nicht geändert werden kann und Sauerstoff und Wasserstoff nur unmittelbar an den Elektroden auftreten können, bleibt nur die Annahme übrig, dass diese Zersetzungsprodukte (vielleicht auch Zersetzungsprodukte des der Tusche oder den Aquarellfarben beigemischten leimartigen Körpers) von den Elektroden aus gegen die Mitte der Lösung hin diffundieren und dabei in mehr oder minder hohem Grade Sedimentation des suspendierten Pulvers veranlassen.

Hierbei kann es sich aber nicht um gewöhnliche Diffusion handeln, denn die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Höfe ausbreiten, ist ausserordentlich viel grösser als die gewöhnliche Diffusionsgeschwindigkeit, auch könnten dabei in keiner Weise die beobachteten scharfen Grenzen der Höfe auftreten. Man muss vielmehr annehmen, dass eine elektrische Kraft diese Diffusion der ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte veranlasst, dass also diese durch Kontakt mit den Elektroden deren Elektrisierung aufnehmen und sodann dem Potentialgefälle entsprechend zwischen den Molekülen des Wassers, welche selbst unelektrisch sind, sich fortbewegen, bis sie zusammentreffen, worauf dann unter Ausgleich der elektrischen Ladung, begleitet von konvektiver Wirbelbewegung, in der Mischzone Rückbildung von Wasser stattfindet.

In Übereinstimmung mit dieser Deutung der Versuche stehen die Ergebnisse weiterer Versuche mit wirklich gelösten, nicht einfach suspendierten Farbstoffen. Die Ergebnisse sind nachfolgend kurz zusammengestellt.

1. Bordeauxrot.

In wässeriger Lösung geht von der Anode ein scharfbegrenzter violetter Hof aus, von der Kathode ein ziegelroter ohne scharfe Grenze,

Beim Zusammentreffen bilden sich sehr schöne regelmässige Wellen. nach der Kathode zu farblos, nach der Anode zu dunkelrot, einen Niederschlag absetzend.

Prachtvoll gestaltet sich der Versuch, wenn die Lösung durch Zusatz von Gelatine verdickt wird. Die Umgrenzungen der Höfe sind in diesem Falle an beiden Elektroden scharf, in dem positiven zeigt sich ein feiner blauer Niederschlag, der negative ist ziegelrot. Beim Zusammentreffen bildet sich ein sehr dunkler Niederschlag in Wellenform mit farblosem Saume gegen die Kathode zu.

Setzt man der Lösung anstatt Gelatine Zucker zu, so ist der negative Hof farblos mit dunkelrotem Saum, der positive kaum sichtbar. Die Erscheinungen beim Zusammentreffen sind die gleichen.

Bei Anwendung von arabischem Gummi statt Zucker ist der negative Hof gelb mit einem schmalen ziegelroten und einem breiten äusseren dunkelrosafarbenen verwaschenen Saum. Der positive, wenig sichtbare Hof ist nach aussen von einem breiten dunkelrosafarbenen, scharf abgegrenzten Saum umschlossen.

Verschiedene andere Zusätze, wie Dextrin, Inulin, Emulsin, Stärke u. s. w. ergaben ähnliche Resultate.

2. Congorot.

In wässeriger Lösung ist der positive Hof von einem dichten blauen Niederschlag erfüllt und scharf abgegrenzt, der negative Hof unsichtbar. Beim Zusammentreffen entsteht ein blauvioletter Niederschlag mit farblosem Saum. Ähnlich gestaltet sich die Erscheinung bei Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel, ferner bei Zusatz von Zucker oder Gelatine zur wässerigen Lösung. In letzterem Fall ist der blaue positive Hof von einer schmalen Zone umgeben, in welcher sich ein rötlicher Niederschlag bildet, die Umgrenzung des negativen Hofes tritt als dunklerer Saum mehr oder minder deutlich hervor. Werden Glycerin und Zucker gleichzeitig zugesetzt, so werden die Konturen des positiven Hofes vielfach eingebuchtet und die zur Erzeugung gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit erforderliche Spannung wächst bedeutend an. Es lassen sich Lösungen von solcher Zähigkeit herstellen, dass erst bei 10000 Volt Spannung die Höfe merklich voranschreiten. Dabei rücken die Einbuchtungen der Umrisse so nahe aneinander, während gleichzeitig ihre Tiefe zunimmt, dass der sonst zusammenhängende Hof gegen den Rand hin in zahlreiche schmale Streifen ausgefranst erscheint.

3. Fuchsin.

In der wässerigen, mit etwas Alkohol versetzten Lösung ist der Hof an der Kathode zunächst bläulichrot, einen Niederschlag enthaltend, darauf folgt eine schmale farblose Zone, auf diese eine breite bläuliche. Der positive Hof ist kaum sichtbar.

Sehr viel besser gestaltet sich die Erscheinung bei Anwendung alkoholischer, mit Chinolin versetzter Lösung. Der positive Hof ist dicht an der Elektrode farblos, sodann folgt eine rotgelbe, dann eine blaue Zone. Der negative Hof ist rotgelb. Bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel ist der Hof an der Anode ebenfalls farblos mit etwas dunkelrotem Saum, die Lösung in Glycerin giebt einen blauen positiven und einen gelben negativen Hof.

Das Zusammentreffen findet in der Nähe der Anode statt, es bildet sich ein gelbroter Niederschlag mit farblosem Saum. Bei Lösung in Pyridin ist der Hof an der Anode zunächst gelb, hierauf folgt eine rote, dann eine blaue Zone. Der negative Hof ist dicht an der Anode gelbrot, darauf folgt eine Zone mit bläulichem Niederschlag und schliesslich ein hellroter Saum. Beim Zusammentreffen entsteht ein blauer Niederschlag.

4. Erythrosin.

In wässeriger Lösung bildet sich ein ziegelroter positiver Hof, umsäumt von einem violetten Niederschlag, der negative Hof ist rosafarben mit ziegelrotem Saum. Beim Zusammentreffen der Höfe löst sich der erst gebildete violette Niederschlag auf, dafür entsteht ein undurchsichtiger neuer mit farblosem Saum.

5. Saffranin.

Der positive Hof ist von einer schmalen dunkelroten Zone begrenzt, der negative enthält einen feinen violett erscheinenden Niederschlag aus kleinen roten Tröpfchen bestehend. Beim Zusammentreffen bildet sich ein dichter Niederschlag mit farbloser Zone. Bei Zusatz von Gelatine zur Lösung ist der positive Hof farblos mit rotem verwaschenem Saum, der negative rot, mit nach innen scharf begrenztem, nach aussen diffusem farblosem Rand.

6. Eosin.

Von der negativen Elektrode aus schreitet ein intensiv gelber Hof mit farblosem Saume voran, der positive Hof ist unsichtbar. Beim Zusammentreffen entsteht ein rotgelber Niederschlag mit farbloser Zone.

7. Magdalarot.

Die Lösung in einer Mischung von Acetal und Alkohol ergiebt einen rasch voranschreitenden farblosen positiven und einen langsam wandernden blauen negativen Hof.

8. Korallin.

Der Hof an der Kathode ist blass rosa mit rotem Saum, der an der Anode rotgelb in farblos übergehend, von einer rotgelben Haut begrenzt. Beim Zusammentreffen bildet sich ein dichter rotgelber Niederschlag mit farblosem Saum.

9. Aurantia.

Der positive Hof ist dicht an der Anode farblos, dann folgt eine schmale rotgelbe Zone, sodann ein breiter blassgelber Saum. Der negative Hof ist dicht an der Kathode blassgelb, geht sodann in eine farblose scharfbegrenzte Zone über, an welche sich ein verwaschener gelber Saum anschliesst. Beim Zusammentreffen entsteht ein gelbbrauner Niederschlag mit farbloser Zone.

10. Tropäolin.

In der mit Gelatine versetzten wässerigen Lösung zeigt sich dicht an der Anode zunächst eine farblose, sodann eine violette und schliesslich eine scharfbegrenzte gelbe Zone, die Kathode ist umgeben von einer farblosen Zone, an welche sich eine nach aussen verschwommene rotgelbe anschliesst.

11. Chrysoidin.

Die gelatinehaltige Lösung in Wasser ergiebt an der positiven Elektrode einen farblosen Hof mit breitem rotgelbem Saum. Der negative Hof giebt sich kund durch die ihn begrenzende farblose Zone, hinter welcher sich ein gelber, zuweilen gegen die Kathode hin violetter Niederschlag bildet. Auf Kosten des letzteren bilden sich allmählich sonderbar verzweigte und gekrümmte Chrysoidinkrystalle. Beim Zusammentreffen entsteht ein rotgelber Niederschlag mit farblosem Saum.

12. Malachitgrün.

Beide Höfe sind farblos, der positive ist von einem dunkelgrünen Saum umschlossen, der negative enthält einen grünen Niederschlag.

13. Indulin.

Der negative Hof ist rötlich mit schwarzbegrenztem blauem Saum, der positive blass, ebenfalls mit blauem Saum, indes verwaschen.

14. Methylenblau.

In einer Mischung von Anilin und Alkohol ist der negative Hof violett, der positive nächst der Elektrode violett, dann blau und am Rande dunkelgrün.

15. Marineblau.

In mit Gelatine versetzter wässeriger Lösung bildet sich an der Kathode ein violetter, an der Anode ein blauer Hof. Beim Zusammentreffen bildet sich ein beiderseits von farblosen Zonen begrenzter dunkelblauer Niederschlag.

16. Blaue Fettfarbe.

Die Lösung in Chinolin ergiebt an der Kathode einen rasch voranschreitenden roten Hof, welcher in der Nähe der Anode mit den von dort ausgehenden farblosen blauumsäumten Schlieren zusammentrifft.

17. Methylviolett.

Der positive Hof ist farblos mit blauem, nach aussen scharf begrenzten Saum (bei Zusatz von Gummi ganz blau), der negative mehr violettblau, einen Niederschlag enthaltend mit farblosem Saum. Sehr schön gestalten sich die Wellenbewegungen der beiden Höfe beim Zusammentreffen, da sie durch eine breite farblose Zone geschieden bleiben.

18. Modebraun.

Der positive Hof ist schmutzig dunkelgelb, der negative blassgelb. Beim Zusammentreffen bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Ähnlich verhält sich Bismarckbraun.

Da es von Interesse schien, zu untersuchen, was sich an der Grenze zweier verschiedener Lösungen beim Durchgang des Stromes ereignet, so stellte ich noch einige Versuche mit kombinierten Lösungen an, nämlich:

1. Congorot und Tusche.

Die Anode befand sich im Congorot, die Kathode in der flüssigen Tusche, in der Mitte berühren sich die beiden Flüssigkeiten. An der Anode erschien wie sonst ein blauer Hof, an der Kathode ein farbloser mit dunklem Saum, und beim Zusammentreffen in der Mitte entstand unter lebhaften Wirbelbewegungen ein Niederschlag von Tusche. Wurden die beiden Flüssigkeiten gleichmässig miteinander gemengt, so war der Hof an der Kathode rotbraun, an der Anode blaugrau.

2. Marineblau und Eosin.

Von der im Marineblau befindlichen Anode wuchs ein blauer Hof gegen das Eosin zu, welcher beim Überschreiten der Grenze sich als gelber Hof in das Eosin hinein fortsetzte. Wurden die Lösungen gleichmässig miteinander gemengt und der Strom längere Zeit hindurchgeleitet, so war schliesslich die Flüssigkeit in der Nähe der Anode blau, in der Nähe der Kathode rot.

3. Marineblau und Congorot.

Der von der Anode in Marineblau ausgehende blaue Hof erhält an der Grenze gegen Congorot zunächst einen farblosen Saum und setzt sich dann in der dem letzteren Farbstoff entsprechenden blauen Farbe weiter fort.

4. Methylgrün und Congorot.

Bei Herstellung des Kontakts der beiden Lösungen bildete sich an der Grenze ein flockiger Niederschlag, welcher sich beim Durchleiten des Stromes sofort zu einer dichten, die beiden Lösungen völlig trennenden Haut zusammenzog. Ähnlich verhielten sich Marineblau und Malachitgrün.

Fasst man die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen zusammen, so erscheint es kaum zweifelhaft, dass die Erscheinungen beruhen auf einer Art elektrischer Diffusion, d. h. einer Diffusion der an den Elektroden ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte bedingt durch elektrische Ladungen, welche deren Moleküle im Entstehungszustande von den Elektroden angenommen haben. Immerhin ist die beim Zusammentreffen der Höfe eintretende Sedimentation auch durch diese Annahme nicht völlig zu erklären, da wohl Rückbildung des ursprünglichen Farbstoffs durch Neutralisation der entgegengesetzten chemischen Änderungen in den beiden Höfen zu erwarten ist, indes kein Grund ersichtlich ist warum dieser Farbstoff dort nicht gelöst bleiben soll, sondern sich zu dichten Klumpen gesammelt scharf gegen die völlig entfärbte Lösung abgrenzt.

Vielleicht entsteht daselbst durch die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte ein löslicher Stoff, welcher die Farbstoffe in ähnlicher Weise zur Ausscheidung bringt, wie etwa ein zugesetztes Salz.

Karlsruhe, 18. April 1894.

Über reines Wasser.

Von

F. Kohlrausch und **Ad. Heydweiller** in Strassburg.

(Mit 1 Textfigur.)

(Aus den Sitz.-Ber. der K. preuss. Akad. d. Wiss. vom 29. März 1894.)

Das reinste bisher untersuchte Wasser scheint dasjenige zu sein, über welches einer von uns früher berichtet hat. Die damalige Destillation im Vakuum führte zu einem etwa dreimal kleineren elektrischen Leitvermögen, als man durch Destillation in der Luft erzielen kann[1]), nämlich (Quecksilber als Einheit genommen) zu dem Werte $0{\cdot}25.10^{-10}$ bei 18°[2]). Diese Untersuchung hatte mit dem grossen Hindernis zu kämpfen, dass das Destillat sein Leitvermögen rasch änderte. Die Ursache davon bestand in Verunreinigungen, welche aus den Glaswänden oder den Elektroden stammten.

Die damals gebrauchten Destilliervorrichtungen haben nun seitdem fast zehn Jahre mit Wasser gefüllt gestanden und die eine derselben (während die andere, damals schon die schlechtere, noch immer einen beträchtlichen verunreinigenden Einfluss ausübt) ist in dieser Zeit so ausgelaugt worden, dass Wasser in dem kleinen Gefäss mit Elektroden sein Leitvermögen um weniger als $0{\cdot}01.10^{-10}$ in einem Tage steigert, also kaum merklich in der zur Untersuchung nötigen Zeit von einer halben Stunde. Auch als Beispiel, wie ein Glas durch langes Stehen mit Wasser seine Löslichkeit verlieren kann, ist diese Thatsache von Interesse.

Wir haben den Versuch, reines Wasser zu erhalten, mit diesem Gefäss von neuem aufgenommen und können einen erheblichen Erfolg aufweisen. Unserem besten Wasser kommt zu:

	bei 0°	18°	25°	34°	50°
ein Leitvermögen	0·014	0·040	0·058	0·089	0·176 10^{-10}

[1]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8, 1—16. 1876.

[2]) F. Kohlrausch, Berichte der Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1884. S. 961. Auch dieser Wert wurde damals nur als eine obere Grenze bezeichnet, und nur in diesem Sinne können auf ihn gebaute Schlüsse eine Bedeutung beanspruchen. Ganz unsicher, wie übrigens aus der damaligen Beschreibung der Versuche zu schliessen war, sind Folgerungen, welche aus den Beobachtungen verschiedener Destillate bei den zufällig gegebenen ungleichen Temperaturen gezogen werden.

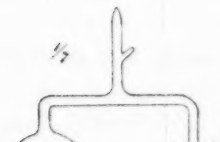
1 mm dieses Wassers hat bei 0° einen Widerstand wie ein vierzig Millionen Kilometer langer Kupferdraht von gleichem Querschnitt, den man also tausendmal um die Erde legen könnte.

So viel wird man ferner aus dem weiter unten Mitgeteilten als wahrscheinlich ansehen dürfen, dass dieses Wasser das reinste ist, welches jemals existiert hat, sei es künstlich bereitetes oder in der Natur vorhandenes gewesen; auch die höchsten in der Atmosphäre schwebenden Niederschläge kaum ausgenommen. Die blosse Berührung mit der Luft steigerte die Leitfähigkeit unseres Wassers in kurzer Zeit auf das Zehnfache.

Die noch vorhandenen Verunreinigungen mag man auf einige Tausendstel Milligramm im Liter schätzen.

1. Die Versuche.

Das Verfahren entsprach in der Hauptsache dem früheren. Die kleine Destilliervorrichtung wird zu etwa $^3/_4$ mit einem bereits „sehr reinen“ Wasser gefüllt, mittels einer Kundtschen Glasfeder an die Quecksilberluftpumpe angeschlossen, unter Vorlage eines Doppelgefässes mit konzentrierter Schwefelsäure, und bei einer Temperatur von 35—40° längere Zeit geschüttelt, während man das Vakuum beständig erhält. Etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der Wassermenge mag dabei abdestilliert werden. Alsdann wird der Destillierkolben zugeschmolzen.



Die folgenden Abänderungen gegen früher hielten wir für zweckmässig, wobei wir unentschieden lassen müssen, welche von ihnen, ausser der besser gewordenen Beschaffenheit des Gefässes, hauptsächlich zur grösseren Reinheit des Wassers beigetragen hat.

1. Die Schwefelsäure wurde vorher ein bis drei Tage unter Vakuum gehalten, wobei sie merkliche Mengen von Gas abgab. Während der Behandlung des Wassers wurde sie mit Eis gekühlt.

2. Die Verbindungen des Schwefelsäuregefässes mit der Luftpumpe und dem Destillierkolben sind nicht mit einem Schmiermittel, sondern durch Kahlbaumsche Quecksilberverschlüsse gedichtet.

3. Die Hähne der Pumpe wurden mit der von Röntgen empfohlenen Mischung von Wachs und Vaselin in gleichen Teilen geschmiert, welche wenig Flüchtiges enthält. Der Weg von dem Wasser zu diesen Dichtungen war etwa 5 m lang, und da in der Richtung nach den

letzteren fortwährend ein Dampfstrom ging, so war eine Verunreinigung des Wassers um so mehr ausgeschlossen.

4. Das zur Füllung dienende Wasser war aus einem guten destillierten Wasser ($K = 10^{-10}$) nach Nernsts Vorschlag durch Ausfrieren bereitet. Dadurch war $K.10^{10}$ auf 0·75 bis 0·8 heruntergegangen[1]). Abgesehen von dieser Verbesserung an sich besteht ein Vorteil vielleicht darin, dass das Ausfrieren wohl flüchtige Bestandteile (Kohlensäure, Ammoniak oder sonstige Stickstoffverbindungen) zum Teil beseitigt, die bei der Destillation mit übergehen oder bei der Berührung des Dampfes mit der Luft aufgenommen werden oder sich bilden mögen.

5. Das Auspumpen mit der Quecksilberpumpe wurde teilweise viel länger fortgesetzt als früher, nämlich bis zu zwei Stunden Dauer.

Die Destillationen im Vakuum des Destillierkolbens geschehen schliesslich, indem man die Kugel in ein warmes Bad (45 bis 52°), das leere Elektrodengefäss gleichzeitig in eine Kältemischung (—2 bis —5°) bringt. In $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde füllt sich das Gefäss.

Die Destilliervorrichtung mussten wir gebrauchen, so wie sie vorlag; sonst würden wir die Elektroden vielleicht nicht platiniert und jedenfalls ihren Abstand kleiner gewählt haben. Denn da die Widerstandskapazität zwischen den Elektroden mit Quecksilberfüllung 0·000017 Ohm beträgt, so mussten sehr grosse Widerstände gemessen werden, die bei 0° auf $10 \cdot 10^6$ Ohm stiegen. Dies ist bis jetzt mit Wechselströmen nicht ohne Unsicherheiten bis zu $\pm$ 10 Prozent zu machen. Der Widerstand wurde daher mittels sehr kurzer Stromstösse mit einem Galvanometer nach Art des Thomsonschen mit leichtem Magnetspiegel bestimmt. Zur Vergleichung diente ein nach Chaperon unifilar alternierend, aus 0·07 mm dickem Nickelindraht von Obermaier in Nürnberg, gewickelter Widerstand von 30000 Ohm, der für unsere Zwecke als vollkommen induktions- und kapazitätsfrei anzusehen ist.

Schwierigkeiten durch Polarisation entstehen auch bei viel kleineren Widerständen, als jene, zwischen den platinierten Elektroden durchaus nicht. Die elektrostatische Kapazität der Elektroden in dem nach Cohn und Arons so hoch dielektrischen Wasser erreichte etwa 40 cm; wir überzeugten uns, dass auch hieraus kein Fehler entstand, indem wir bei Verdreifachung dieser Kapazität durch einen nebengeschalteten Luftkondensator noch keinen Einfluss des letzteren fanden.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit möge noch erwähnt werden, dass käufliches Strassburger Natureis ein Schmelzwasser von $K = 2.10^{-10}$ lieferte, besser also, als mittleres destilliertes Wasser.

Hingegen trat eine Störung unerwarteter Art auf, da der Widerstand des Wassers, wie in § 3 berichtet werden wird, sich durch einen etwas längeren Stromschluss verminderte und in einem solchen Falle erst allmählich wieder auf den alten Betrag anstieg. Aus diesem Grunde musste man sich auf eine ganz kurze Stromdauer ($< 0{\cdot}1$ Sek.) beschränken. Die Stromrichtung wurde häufig gewechselt.

Das Gefäss mit Wasser befand sich bei der Widerstandsbestimmung im Petroleumbade. Die notwendigen Isolationen waren sorgfältig geprüft.

Wenn man die vorhin erwähnte Störung vermied, so fand sich der Widerstand bei der Anwendung von 4 bis 100 Volt merklich gleich, so dass auch für das reine Wasser das Ohmsche Gesetz seine Gültigkeit bewahrt.

2. Der Einfluss der atmosphärischen Luft auf das Leitvermögen des Wassers.

Derselbe ist überraschend gross. Schon das Behandeln mit der Quecksilberpumpe, wobei also lediglich eine Destillation von dem Wasser fort stattgefunden hatte, reichte aus, um z. B. ein Leitvermögen destillierten und dann ausgefrorenen Wassers von 10^{-10} auf $0{\cdot}2.10^{-10}$ zu reduzieren, also auf einen Betrag, der mehr als dreimal kleiner ist als der des besten in Luft destillierten Wassers. Und dies trat ein, obwohl die Erwärmung während des Auspumpens die Löslichkeit des Glases jedenfalls sehr befördert hatte.

Umgekehrt, wenn das Gefäss z. B. mit einem Destillat von $0{\cdot}11.10^{-10}$ geöffnet wurde, stieg das Leitvermögen binnen 4 Min. auf 0·14, binnen 10 Min. auf 0·20 und in 2 Stunden, innerhalb deren öfters geschüttelt wurde, auf $0{\cdot}58.10^{-10}$. In einem anderen Falle von 0·05 in 42 Stunden auf $0{\cdot}60.10^{-10}$. Letzteres scheint also ungefähr das Leitvermögen zu sein, welches, in Berührung mit Luft, das Wasser mindestens annimmt.

Ob dies nur durch den Kohlensäuregehalt der Luft bewirkt wird, oder ob Gasabsorption an sich schon eine Leitung bewirkt, ist eine interessante Frage, welche wir später zu entscheiden wünschen.

3. Über die durch längeren Stromschluss bewirkte Widerstandsverminderung des Wassers.

Die oben als eine zu vermeidende Fehlerquelle erwähnte, ganz überraschende Erscheinung verdient offenbar eine grössere Aufmerksam-

keit. Es möge hier vorläufig eine Aufzählung einiger von uns beobachteter Thatsachen Platz finden.

Es handelt sich dabei offenbar um eine wirkliche Änderung des Leitvermögens, denn die Bestimmung des Widerstandes so beeinflussten Wassers mit verschiedenen elektromotorischen Kräften oder auch mit Wechselströmen führte zu merklich denselben Zahlen. Wir wollen die beobachteten Änderungen der Stromstärke, welche bei längerem Schluss einer konstanten Kette durch das Wasser eintraten, deswegen gleich so interpretieren.

Die Zunahme des Leitvermögens konnte über 100 Prozent betragen.

Nach Aufhören des Stromes verliert sich die Steigerung des Leitvermögens allmählich und scheint nach längerer Zeit, unter Umständen mehreren Stunden, ganz zu verschwinden.

Schütteln beschleunigt im allgemeinen das Verschwinden.

Wird durch unbenutztes Wasser ein Strom konstanter Richtung geschickt, so steigt das Leitvermögen zunächst an, nach einer mit der Stromstärke veränderlichen Zeit eine Grenze erreichend.

Kommutieren des Stromes beschleunigt im Anfang das Ansteigen, pflegt dann aber einen partiellen Rückgang zu bewirken. Die nachfolgenden Beobachtungen wurden an einem sehr reinen Wasser mit 40 Volt als Stromerregern und einer anfänglichen Stromstärke von etwa 0·00001 Am. gemacht. Nach je 120 Sek. wurde der Strom rasch kommutiert.

Nach	0	10	20	30	40	60	90	120 sec.
$K.10^{10} =$	0·042	43	45	46	47	48	49	49
kommut.		50	52	53	54	53	51	50
„		53	57	59	59	58	55	53
„		57	60	61	60	56	51	49.

Die Maximaländerung betrug also fast 50 Prozent.

Nach Unterbrechung dieses 12 Min. dauernden Stromes stieg das Leitvermögen in den ersten 2 Min. noch auf 0·055, um dann in 1 Stunde auf 0·049, in 2 Stunden auf 0·046, in 6 Stunden auf 0·045, d. h. mit Rücksicht auf die durchschnittliche Vermehrung des Leitvermögens durch Glasauflösung nahe zu dem Ausgangswert zu sinken.

260 Volt gaben mit einem anderen Destillate:

Nach	0	10	30	90	150	180 sec.
$K.10^{10} =$	0·043	47	48	49	51	51.

War das Leitvermögen bereits durch vorausgehende Ströme geändert, so kann ein neuer Strom in sehr kurzer Zeit ein Maximum bewirken, worauf das Leitvermögen unter Umständen bis unter den Ausgangswert zurückgeht.

Die stärkste Vermehrung, nämlich in 10 Min. von $K.10^{-10} = 0{\cdot}13$ auf 0·31, erhielten wir einmal unter Anwendung von 16 Volt, die alle 2 Min. kommutiert wurden. Nach jedem Kommutieren entstand zunächst eine Abnahme, der eine verstärkte Zunahme folgte.

Auch gutes destilliertes Wasser in Luft liess solche Stromwirkungen erkennen.

Die Ursache derselben suchten wir erst in einer durch den Strom primär bewirkten Konstitutionsänderung des Wassers. Der Einfluss eines Wechsels der Stromrichtung aber scheint zu beweisen, dass es sich um einen von den Elektroden ausgehenden Vorgang handelt. Wahrscheinlich werden elektrolytische Zersetzungsprodukte durch den Strom in die Flüssigkeit getrieben, aus welcher sie sehr langsam wieder verschwinden.

Die Erscheinung ist eines eingehenden Studiums wert und wird vielleicht auch auf die Frage, ob Gase die Leitfähigkeit beeinflussen, Licht werfen können.

4. Verschiedene Destillate.

Zu unserem reinsten Wasser führten erst vielseitige Erfahrungen und Überlegungen.

Die erste Füllung wurde etwa $^1/_2$ Stunde vor der Luftpumpe behandelt; der zurückgebliebene Luftdruck wurde aus der Grösse der Luftblase auf 0·03 mm geschätzt. Das Leitvermögen des Wassers war auf $0{\cdot}2.10^{-10}$ gesunken [1]).

Nun zeigte aber das erste Destillat von diesem Wasser den grösseren Wert $0{\cdot}3.10^{-10}$, der sich dann zu unserer weiteren anfänglichen Überraschung mit der Zeit selbst besserte, nämlich in einem Tage auf $0{\cdot}15.10^{-10}$. Solche Erscheinungen wiederholten sich später.

Der erste Gedanke, es könne sich um allmähliche Umlagerungen in den Wassermolekülen nach ihrer Kondensation handeln, ein Gedanke, welcher nach der Ansicht mancher Physiker nicht fern liegen dürfte, wurde bald fallen gelassen. Zur Erklärung reicht nämlich die Annahme aus, dass der Wasservorrat leitende Bestandteile enthält, welche flüchtiger sind als das Wasser selbst, und dass diese Teile bei ruhigem Stehen teilweise zurückdestillieren.

Nach diesem Gesichtspunkte verfahrend, indem man das um einige Grade wärmer als die Kugel erhaltene Elektrodengefäss mit seinem Wasser lange Zeit schüttelte, erzielte man in der That Leitvermögen,

[1]) Als Temperatur gilt, wenn nicht anders bemerkt ist, immer 18°.

die nur etwa 0·08 bis $0{\cdot}09.10^{-10}$ betrugen. Eine genauere Messung war nicht möglich, da der Wasserspiegel durch die Rückdestillation bis unter den Rand der Elektroden gesunken war, und da infolgedessen die Widerstandskapazität des Raumes nur noch geschätzt werden konnte.

Wir gebrauchten hierauf eine andere Destilliervorrichtung zweckmässigerer Gestalt, die vor einem Vierteljahr von Herrn Schilling in Gehlberg hergestellt und seitdem ausgewässert worden war. Es zeigte sich freilich, dass das obwohl an sich gute Glas (oder vielleicht das Platin) hierdurch für unsere Zwecke doch noch nicht unwirksam genug geworden war, da die Destillate ihr Leitvermögen rasch merklich vergrösserten. Aber die Versuche förderten uns, indem sie auf die günstige Wirkung einer länger dauernden Behandlung des Wassers mit der Luftpumpe hinwiesen. Hierdurch war erstens der Wasservorrat auf $K = 0{\cdot}17.10^{-10}$ gekommen, und zweitens führte die erste Destillation zu dem Werte $0{\cdot}11.10^{-10}$. Die späteren Destillate aber zeigten, bei beständiger Verschlechterung des Wasservorrates, ein immer grösseres Leitvermögen. Andere neue Gefässe befriedigten ebenso wenig.

Wir kehrten daher zu dem alten Gefäss zurück. Eine frische Füllung wurde $1^1/_2$ Stunden mit der Luftpumpe behandelt; der übrig gebliebene Luftdruck betrug viel weniger als 0·001 mm.

Gleich das erste Destillat hatte $K = 0{\cdot}075.10^{-10}$, das zweite und dritte noch etwas weniger. Partielle Rückdestillation (vor. Seite) besserte nur unbedeutend.

Nach und nach wurden innerhalb 60 Tagen 45 Destillationen von dieser Füllung gemacht. Fast regelmässig gaben die späteren ein besseres Wasser, besonders wenn wieder eine längere Pause verlaufen war und nun mehrere Destillationen hintereinander ausgeführt waren. Das erste oder auch das zweite Destillat pflegten in einem solchen Falle weniger gut zu sein. Dies scheint aber nur zu bedeuten, dass sich dann in dem gebogenen Teil des Halses, der nicht mit einer grösseren Wassermenge in Berührung geblieben, wohl aber durch die Destillationstropfen feucht erhalten worden war, eine löslichere Kruste gebildet hatte, die erst abgespült werden musste. Es genügt zur Erklärung, diese Kruste zu wenigen Hunderttausendsteln eines Milligramms anzunehmen. Es gaben:

Destill. Nr.	7.	15.	21.	28.	31.	35.	36.	42.
nach	10	16	22	24	31	39	39	55 Tagen
$K.10^{-10} =$	0·058	0·044	0·0424	0·0410	0·0409	0·0405	0·0404	0·0407

Nach etwa 30 Destillationen innerhalb eines Monats hatte sich das zu erreichende kleinste Leitvermögen einer Grenze genähert, die von da an nicht weiter sank.

Die Grösse des inneren Luftdrucks war hierbei merklich ungeändert geblieben. Der Wasservorrat war auf $1{\cdot}1.10^{-10}$ gestiegen.

Als eine Hypothese, welche, ohne zu neuen Eigenschaften des Wassers im Vakuum greifen zu müssen, diese günstige Wirkung der Zeit erklären kann, wollen wir folgendes aussprechen. Die geringe Luftmenge enthält eine Spur Kohlensäure: diese wird durch die aus dem Glase immer noch austretenden Spuren von Alkali festgelegt. Die mitaustretende Kieselsäure hindert dies nicht und ist ihrerseits nicht flüchtig.

5. Der beobachtete Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen.

Derselbe gestaltet sich sehr merkwürdig.

Ihn zu bestimmen hatte für niedrige Temperaturen keine Schwierigkeit. Die Löslichkeit des Glases nimmt nach früheren Untersuchungen[1]) mit der Temperatur so rapide ab, dass man in der für solche Beobachtungen nötigen Zeit von etwa einer halben Stunde kaum eine merkliche Änderung des Leitvermögens fand. In höherer Temperatur dagegen wachsen die ändernden Einflüsse bedeutend.

Ausser der Löslichkeit des Glases entsteht hier ein anderes Hindernis durch die Destillationen, welche bei Temperaturunterschieden zwischen der Kugel und dem Widerstandsgefäss sofort eintreten. Am besten und in höherer Temperatur durchaus notwendig ist es, erstens das Gefäss bis in den Hals voll und hierdurch die freie Oberfläche klein zu halten, zweitens immer darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit in der Kugel nicht wärmer wird, als im Elektrodengefäss. Denn spätere Nachdestillationen aus der Kugel änderten in der Regel das Wasser im Gefäss.

Der Temperaturkoëffizient ist gross und relativ um so grösser, je besser das Wasser ist. Ausnahmslos nimmt ferner das Leitvermögen mit der Temperatur beschleunigt zu (vgl. § 9).

Weder der Durchgang durch 4° noch eine Überkältung des Wassers unter 0° lieferte eine Unregelmässigkeit des Ganges.

Wir stellen zunächst die Werte für 18° zusammen, welche aus Beobachtungen an einer Anzahl von Destillaten abgeleitet worden sind. Für die schlechteren (anfänglichen) Wässer, an denen wir die notwendigen Vorsichtsmassregeln erst lernten, sind die Resultate unsicherer. Bei weitem am zuverlässigsten (vergl. § 9) ist der letzte Wert $\frac{dK}{dt}_{18} = 0{\cdot}00221.$

[1]) Vergl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann. **44**, 607. 1891.

Tabelle I.

$10^{10}\,K =$	0·	270	152	123	103	097	080	054	045	0·0415
$\frac{1}{K}\frac{dK}{dt}_{18} =$	0·00	27	28	33	36	33	40	48	53	0·0532
$10^{10}\frac{dK}{dt}_{18} =$	0·00	73	42	41	37	32	32	26	24	0·00221
berechnet	0·00	71	46	40	36	34	31	25	23	0·00227.

Der Koëffizient der relativen Zunahme (zweite Spalte) wächst also von einem Werte, der den gewöhnlich für Wasser gefundenen nur wenig übersteigt, mit wachsender Reinheit des Wassers zu Beträgen an, welche man sonst nur bei einigen wenigen zähflüssigen konzentrierten Lösungen kennt.

Die dK/dt selbst nehmen mit sinkendem K nahe arithmetisch ab. Die berechneten Grössen sind aus dem Ausdruck

$$\frac{dK}{dt} = 10^{-10}.0{\cdot}0014 + 0{\cdot}021\,K \qquad (1)$$

erhalten und stimmen mit der Beobachtung innerhalb der Fehlergrenze vollkommen überein. Die Zahl 0·021 kann Temperaturkoëffizient der Verunreinigung genannt werden, könnte indessen aus mehreren Ursachen zusammengesetzt sein, so dass sich aus ihr kein Schluss auf die Natur der Verunreinigung ziehen lässt. Wohl aber ist die empirische Formel für den Hauptzweck der Arbeit sehr wertvoll (vergl. § 8).

6. Das beste erzielte Wasser.

Die kleinste beobachtete Leitfähigkeit, welcher sich die letzten Destillate wiederholt näherten (S. 323), betrug

$$K_{18} = 0{\cdot}0404.10^{-10}.$$

Stellt man nun die wesentlichste Frage, wie nahe diese Zahl als dem reinen Wasser zukommend anzusehen ist, so müsste man nach den früheren Erfahrungen wieder sagen, dass man dies nicht weiss, und dass man wieder nur eine, wenn auch jetzt sehr niedrige, obere Grenze gefunden hat. Denn die Übereinstimmung verschiedener Destillate beweist wie in den früheren Fällen nur, dass die gleichen Umstände zu einem gleichen, aber eben vielleicht in gleicher Weise verunreinigten Wasser geführt haben.

Indessen tritt bei den jetzigen Versuchen doch ein Anzeichen auf, dass die Verhältnisse sich von den früheren qualitativ unterscheiden, nämlich das beispiellos starke Anwachsen des (relativen) Temperaturkoëffizienten (Tab. I), wenn das Leitvermögen sich dem Werte 0·04 nähert. Wäre diese Leitung noch Verunreinigungen des Wassers mit

Salzen u. dergl. zuzuschreiben, so würde man wenigstens in den sonst bekannten Thatsachen keinen Grund zu diesem grossen Temperatureinfluss sehen, welcher denjenigen untersuchter verdünnter Lösungen bis zu seinem Drei- oder Vierfachen übersteigt.

7. Temperatur und Leitfähigkeit des Wassers nach der Dissociationstheorie.

Nach der Theorie von Arrhenius leitet das Wasser nur durch in H und OH gespaltene Moleküle. Ist α deren Anzahl (in Grammäquivalenten im ccm), so wird nach dem Gesetz der unabhängigen Wanderung das Leitvermögen k erhalten

$$k = \alpha(u + v), \tag{2}$$

wo u und v die elektrolytischen Beweglichkeiten von H und OH in verdünnter wässeriger Lösung sind. Die letzteren setzen wir (auf Quecksilber bezogen) für 18° [1])

$$u = 290.10^{-4} \quad v = 165.10^{-4}, \text{ also } u + v = 455.10^{-4}.$$

Um die Grössen auch für andere Temperaturen zu kennen, wurden Versuche an $^1/_{1000}$ Normallösungen von KOH, HCl und KCl angestellt. Die folgenden, hieraus abgeleiteten Ausdrücke beruhen auf der wohl nahe richtigen Annahme, dass das Überführungsverhältnis von Cl in KCl einen von der Temperatur unabhängigen [2]) Wert habe, nämlich 0·510 nach Hittorf. Dann fand sich mit hinreichender Näherung für die Temperatur t zwischen 0° und 40°

$$\left.\begin{aligned} 10^4.u &= 208 + 4{\cdot}5.t \qquad 10^4.v = 111 + 3{\cdot}0.t, \\ \text{also } 10^4.(u+v) &= 319 + 7{\cdot}5.t. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Ferner hat van't Hoff mittels der von ihm auf den osmotischen Druck übertragenen Gasgesetze die Beziehung von α zur absoluten Temperatur T abgeleitet

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT} = \frac{s}{2AR.T^2}, \tag{4}$$

wo A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, R die Gaskonstante und s die Dissociationswärme des Moleküls bedeutet.

Unter Zugrundelegung von g und cm wird

$$\frac{1}{A} = 420.10^5 \frac{\text{cm.dyne}}{\text{g-Kal.}} \text{ und } R = 829.10^5 \frac{\text{cm.dyne}}{\text{g.grad}}.$$

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **50**, 408. 1893. Es ist zu beachten, dass dort der Gehalt nach g-Äquivalenten im Liter gerechnet ist, während wir hier die Volumeinheit der Masseneinheit anpassen.

[2]) Vergl. auch Bein, Wied. Ann. **46**, 68. 1892.

Als Dissociationswärme s des Wassers wird nach Arrhenius die Neutralisationswärme einwertiger starker Basen und Säuren in verdünnter Lösung angesehen. Nach J. Thomsen ändert sich s erheblich mit der Temperatur. Thomsen fand[1]) für 10·14° $s = 14247$, für 24·6° $s = 13627$ $\frac{\text{g-Kal.}}{\text{g-Aqu.}}$. Weiteres scheint über den Gang von s nicht bekannt zu sein. Die beiden Resultate lassen sich sehr angenähert ausdrücken durch

$$s = \frac{4045000}{T},$$

eine Form, welche den Ausdruck (4) einfach integrabel macht. Für das bei uns in Betracht kommende Intervall von 0 bis 50° weicht dieselbe nicht sehr von einer linearen Abnahme von s mit der Temperatur ab.

Dann wird also

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT} = \frac{4045000.420.10^5}{2{\cdot}829.10^5.T^3} = \frac{1024700}{T^3},$$

woraus

$$\alpha = C.e^{-\frac{512300}{T^2}} = C.10^{-\frac{222500}{T^2}}. \tag{5}$$

Mit Rücksicht auf (2) und (3) wird also

$$k.10^{10} = 10^6.C.10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}}.(319 + 7{\cdot}5.t), \tag{6}$$

und

$$\frac{1}{k}\frac{dk}{dt} = \frac{1024700}{(273+t)^3} + \frac{7{\cdot}5}{319 + 7{\cdot}5.t}. \tag{7}$$

Der Faktor C wird im folgenden zu bestimmen sein.

8. Das Leitvermögen des reinen Wassers.

Um dasselbe aus unseren Versuchen nach den theoretischen Ergebnissen der Annahme der Dissociation abzuleiten, schlagen wir folgenden Weg ein.

Aus Formel (7) berechnet sich der theoretische Temperaturkoëffizient des reinen Wassers für $t = 18°$.

$$\frac{1}{k}\frac{dk}{dt_{18}} = 0{\cdot}0581. \tag{8}$$

[1]) J. Thomsen, Thermochem. Unters. I, 63. 1882. Die obigen Zahlen beziehen sich auf eine bei der Neutralisation entstehende etwa $^1/_3$-norm. $NaCl$-Lösung. Auf eine Korrektion wegen unvollständiger Dissociation verzichten wir, denn nach Arrhenius (Diese Zeitschr. **11**, 342. 1892) führt diese Korrektion gerade im vorliegenden Falle nicht zu einem befriedigenden Resultat.

Wir betrachten nun das Leitvermögen K des verunreinigten Wassers als aus zwei Teilen k und k' zusammengesetzt, wo k' von der Verunreinigung herrührt, also, alles für 18° geltend,

$$K = k + k'$$

$$\frac{dK}{dt} = \frac{dk}{dt} + \frac{dk'}{dt} = 0{\cdot}0581 . k + 0{\cdot}021 . k'.$$

Der Koëffizient 0·021 ist die S. 325 empirisch abgeleitete Zahl, insofern man dort in Formel (1) K durch $k + k'$ ersetzt.

Die Elimination von k' ergiebt

$$\frac{dK}{dt} = 0{\cdot}0371 . k + 0{\cdot}021 . K$$

oder

$$k = \frac{1}{0{\cdot}0371}\left(\frac{dK}{dt} - 0{\cdot}021 . K\right). \qquad (9)$$

Setzen wir hierein für K und dK/dt das zusammengehörige und am genauesten bestimmte Paar von Werten des besten Wassers in Tab. I

$$10^{10} . K = 0{\cdot}0415 \quad 10^{10} . \frac{dK}{dt} = 0{\cdot}00221,$$

so finden wir für reines Wasser bei 18°

$$10^{10} . k = 0{\cdot}0361. \qquad (10)$$

Hier liegt allerdings eine Extrapolation, aber eine solche von kleinem Betrage, zu Grunde.

Der für unser bestes Wasser gefundene Wert war nun (S. 325)

$$10^{10} . K = 0{\cdot}0404.$$

Die fremden Bestandteile hatten hiernach einen Zuwachs des Leitvermögens um $0{\cdot}0043 . 10^{-10}$

bewirkt, woraus zu schliessen ist, dass, wenn dies Salze waren, der Gehalt an denselben von der Ordnung 0·00000004 g-Äqu./Liter war, d. h. wenige Tausendstel mg/Liter oder in unserem Destillat von etwa 15 ccm einige Hunderttausendstel mg betrug.

Bei den sorgfältigsten Destillationen in der Luft beträgt das Leitvermögen etwa hundertundfünfzigmal mehr. Unser Wasser wäre also in diesem Sinne sovielmal reiner gewesen, als man es in der Luft erhalten kann.

9. Leitvermögen des reinen Wassers zwischen — 2° und 50°. Vergleich mit der Theorie.

Die Temperatur eines guten Destillates wurde variiert. Um die in höherer Temperatur ganz unvermeidliche Zunahme der Leitfähigkeit

zu eliminieren, kehrte man nachher zu einer Mitteltemperatur (18°) zurück, verteilte die dann gefundene Zunahme den stattgehabten Erwärmungszeiten proportional und korrigierte die bei höheren Temperaturen gefundenen Werte, indem man dem so berechneten Zuwachs des Leitvermögens den Faktor 0·021 $(t - 18)$ gab. Mehrere Prozent Unsicherheit mögen dem so für 50° abgeleiteten Werte anhaften.

Zwei gut übereinstimmende Beobachtungsreihen an zwei Destillaten wurden zu folgender Reihe (Tab. II) mit den äquivalenten Temperaturen 2°, 10°, 18° ... graphisch kombiniert. (In der Nähe von 42° wurde keine Beobachtung gemacht.)

Einige weitere niedere Temperaturen sind zugefügt. Man sieht daraus, dass weder bei 0° noch bei + 4° etwas Absonderliches eintritt.

Aus den beobachteten Leitvermögen K berechnen wir diejenigen k des reinen Wassers folgendermassen.

Für 18° ist $K = 0{\cdot}0415$; nach (10) S. 328 $k = 0{\cdot}0361 \cdot 10^{-10}$. In K rührt also von den fremden Bestandteilen her der Betrag $K - k = 0{\cdot}0054 . 10^{-10}$, welcher nach (1) S. 325 für die Temperatur t den Wert annimmt $0{\cdot}0054\ [1 + 0{\cdot}021\ (t - 18)] . 10^{-10}$.

Diesen Wert ziehen wir von K_t ab und erhalten k_t.

Zugleich wollen wir den Temperaturverlauf dieser „beobachteten" k mit der Theorie vergleichen. Zu dem Zweck bestimmen wir den Faktor C in Formel (6) aus den zusammengehörigen Werten $t = 18°$ und $10^{10} . k = 0{\cdot}0361$ und finden

$$10^{6} . C = 0{\cdot}03373, \tag{11}$$

haben also zu berechnen

$$10^{10} . k = 0{\cdot}03373 . 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} . (319 + 7{\cdot}5\, t) . \tag{12}$$

Tabelle II.

Temp.	Untersuchtes Wasser $10^{10} . K$	Reines Wasser $10^{10} . k$ beob.	$10^{10} . k$ ber.	Diff.
− 2°	0·0132	0·0100	0·0096	− 0·0004
± 0	0·0149	0·0115	0·0111	− 0·0004
+ 2	0·0169	0·0133	0·0129	− 0·0004
4	0·0190	0·0152	0·0148	− 0·0004
10	0·0268	0·0223	0·0221	− 0·0002
18	0·0415	0·0361	0·0361	±
26	0·0630	0·0567	0·0562	− 0·0005
34	0·0905	0·0833	0·0843	+ 0·0010
42	(0·129)	0·121	0·122	+ 0·001
50	0·178	0·169	0·172	+ 0·003

Die bleibenden kleinen Fehler könnten ganz auf die Schwierigkeiten der Messungen und auf die unvollkommenen numerischen Grundlagen der Theorie zurückkommen, und so stellt die obige Tabelle vielleicht die schlagendste Bestätigung der von Arrhenius ausgebildeten Anschauungen über elektrolytisches Leitvermögen in Verbindung mit der van't Hoffschen Theorie der Lösungen dar, welche bis jetzt vorliegt.

10. Die Dissociation des Wassers.

Die Menge α des in 1 ccm Wasser vorhandenen abgespaltenen Wasserstoffs in g berechnet man nach (5) und (11) aus

$$10^6\alpha = 0{\cdot}03373.10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}},$$

$10^6\alpha$ bedeutet die mg im Liter. Diese Grösse wird z. B.

für $18^\circ = 0.000080$ für $25^\circ = 0{\cdot}000105$.

Multiplikation von α mit dem Molekulargewicht des Wassers 18 liefert den Bruchteil dissociierten Wassers oder den Dissociationsgrad γ.

Tabelle III.

	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
$10^{10}.\alpha =$	0·35	0·39	0·56	0·80	1·09	1·47	1·93	2·48
$10^{10}.\gamma =$	6·3	6·9	10·1	14·3	19·7	26·5	34·7	44·7.

Aus den „beobachteten" k würde man mittels Formel (2) und (3) S. 326 ableiten:

$10^{10}.\alpha =$	0·36	0·40	0·57	0·80	1·10	1·45	1·91	2·44.

Über die Löslichkeit des Äthyloxydes in Wasser und wässriger Salzsäure.

Von

Julius Schuncke [1]).

(Mit 3 Textfiguren.)

Vorbemerkung.

Die hier mitgeteilte, schon vor etwa 16 Jahren im Universitätslaboratorium zu Tübingen auf meine Veranlassung ausgeführte Untersuchung ist bisher nur als Doktordissertation veröffentlicht worden, weil ich hoffte, ich würde die Arbeit mit anderen Stoffen bald fortsetzen lassen können. Bei der damals noch sehr starken Abneigung der studierenden Chemiker, Arbeiten physikalischer Richtung zu unternehmen, und der nicht allzugrossen Häufigkeit solcher junger Leute, denen ich eine derartige grosse Sorgfalt erfordernde Arbeit anvertrauen mochte, ist diese Fortsetzung aber bisher unterblieben. Da indessen in letzter Zeit verschiedene Arbeiten ähnlicher Art erschienen sind, so habe ich die weitere Veröffentlichung nicht noch länger aufschieben wollen. Ich teile nur die Ergebnisse der Beobachtungen mit; für theoretische Betrachtungen wird es Zeit sein, wenn die Zahl ähnlicher Messungen sich genügend vermehrt haben wird.

Lothar Meyer.

Die Arbeit erstreckt sich auf die Löslichkeitsverhältnisse von Äthyloxyd in Wasser und von Wasser in Äthyloxyd einerseits und von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in Äthyloxyd und von Äthyloxyd in wässriger Chlorwasserstoffsäure andererseits, bei wechselnder Temperatur und wechselnder Konzentration der Chlorwasserstoffsäure.

Den Äther, den ich zu meinen Versuchen verwandte, stellte ich aus dem käuflichen Präparate dar. Zwei Liter gewöhnlichen Äthers behandelte ich mehrmals mit je 150 ccm Wasser, um ihn von Alkohol zu befreien, entfernte das Waschwasser durch Dekantieren und brachte

---

[1]) Inaug.-Dissert. Tübingen 1878.

denselben auf frisch geglühte chemisch reine Pottasche. Nach 6 Tagen goss ich den Äther davon ab, liess ihn mit Natriumbändern stehen, bis die spärliche Entwicklung von Wasserstoffgas aufgehört hatte, destillierte dann aus dem Wasserbade ab und bewahrte denselben auf Natrium in einer Flasche auf, die mit einem Korke mit Chlorcalciumrohr verschlossen war. Der so gereinigte Äther hatte bei 12° das spezifische Gewicht von 0·72396, der Siedepunkt blieb beim Destillieren völlig konstant, mit Kalilauge und Jod behandelt trat keine Jodoformbildung auf, ebenso war mit Natrium nicht die geringste Spur von einer Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen, so dass man das Präparat als chemisch rein bezeichnen durfte.

Alles nötige destillierte Wasser stellte ich mir durch nochmaliges Destillieren des destillierten Wassers des Laboratoriums aus einer Glasretorte her. Dasselbe hinterliess beim Verdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand und gab mit salpetersaurer Silberlösung keine Spur von Trübung. Was die verwendeten Apparate betrifft, so waren dieselben sehr einfacher Natur: zwei genau mit 0·100 ccm Einteilung versehene kalibrierte Röhren mit eingeschliffenen Glasstöpseln, von 52 und 35 ccm Inhalt. Die eine diente als Misch-, die andere als Massgefäss.

Das Volum des Meniskus bestimmte ich aus der Differenz des aus dem Gewicht berechneten und des abgelesenen Volums auf folgende Weise. In die gewogene Röhre brachte ich Wasser von 17° mit der Vorsicht, eine Benetzung der Wand des oberen Röhrenteils zu vermeiden. Das Volum wurde abgelesen zu 9·26 ccm, das Gewicht betrug 9·3650 gr; hieraus berechnet sich nach der Gleichung:

$$\frac{G}{d_{17^0}} = V_{17^0} = 9{\cdot}3661 \text{ ccm}$$

wenn $d_{17} = 0{\cdot}99887$ angenommen wird, folglich beträgt die Korrektion für den Meniskus $9{\cdot}375 - 9{\cdot}260 = 0{\cdot}11$ ccm[1]). Die nötigen Kältemischungen stellte ich bei allen meinen Versuchen mittels Kochsalz und gestossenem Eis her. Die Temperatur konnte ich bis 0·2° konstant erhalten. Das Thermometer, das ich hierbei gebrauchte, war mit $^1/_{10}$ Zentesimaleinteilung versehen. Die Temperaturangaben wurden durch Vergleichen mit einem Normalthermometer berichtigt, und beträgt die Korrektion $-0{\cdot}15°$.

[1]) Den Meniskus des Äthers konnte ich vernachlässigen, da derselbe oben und unten von einem solchen begrenzt wird und die Differenz zwischen dem oberen und unteren Meniskus innerhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Über die Löslichkeit von Äther in Wasser und von Wasser in Äther.

a) Äther in Wasser.

Über die Löslichkeit von Äther in Wasser sind schon früher von Dalton und Boullay Untersuchungen angestellt worden. Letzterer fand, dass Wasser $^1/_4$ seines Gewichts von Äther auflöse, Schiff[1]) bestätigte dies, indem er die Dichtigkeit eines bei 12° mit Äther gesättigten Wassers zu 0·983 bestimmte, nach Boullay berechnet 0·982; Dalton[2]) giebt dagegen an, dass Wasser $^1/_{10}$ Äther löse; entsprechend der Dichte 0·975, Schiff sucht dies durch die Annahme einer Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zu erklären. Um diese unvollständigen und nicht übereinstimmenden Angaben zu kontrollieren und namentlich die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zu studieren, verfuhr ich folgendermassen. Ich brachte in das Mischgefäss ein bestimmtes Volum Wasser, das Massgefäss füllte ich mit Äther und spannte hierauf beide Röhren an einem Stativ so ein, dass ihr Flüssigkeitsniveau noch in einen grossen Cylinder von Glas, der mit Wasser von bestimmter Temperatur, beziehungsweise mit einer Kältemischung gefüllt war, und in dem sich ein Thermometer mit $^1/_{10}$ Zentesimaleinteilung befand, eintauchte. Nach einer halben Stunde konnte ich wohl als gewiss annehmen, dass ein Temperaturausgleich zwischen dem Röhreninhalt und der umgebenden Flüssigkeit stattgefunden habe. Ich las nun den Stand in beiden Röhren ab und goss zu dem abgelesenen Volum Wasser so lange vorsichtig aus dem Massgefäss Äther, als noch davon beim Schütteln aufgelöst wurde. Nach Verfluss von 40—50 Minuten wurde dann wieder abgelesen und das auf dem mit Äther gesättigten Wasser stehende Volum Äther, das nie mehr als höchstens 0·3 ccm betrug, von der Gesamtmenge des hinzugegossenen Äthers abgezogen[3]). Dann wurde die Mischungsröhre geleert, getrocknet und wieder desgleichen verfahren. Ich nahm nach dieser Methode Bestimmungen bei 0° + 10°, 20° und 30° vor. In Tabelle 1 sind diese Beobachtungen zusammengestellt. V bezeichnet das Volum vor der Mischung, V' das nach derselben. Zur Umrechnung des abgelesenen Volums Äther in Gewicht habe ich, da meine spezifische Gewichtsbestimmung mit der von Kopp bis in die vierte Dezi-

[1]) Lieb. Ann. **111**, 374.

[2]) Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. IV, S. 542.

[3]) Da die in Äther lösliche Quantität von Wasser so gering ist, konnte ich ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit so verfahren.

malstelle übereinstimmt, den von demselben bestimmten Ausdehnungskoëffizienten des Äthers benutzt. Die Ausdehnungskoëffizienten von Wasser vernachlässigte ich, da, wie ich mich überzeugte, bei Berücksichtigung derselben die Ergebnisse meiner Versuche nicht merklich alteriert wurden.

Tabelle 1.

	Temp.	Wasser	Äther	V.	V'.	Kontrakt.	Auf 1 g H_2O kommen Äther
		ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g
1.	0°	19·145	3·26	22·405	22·055	0·35	0·1256
2.		19·435	3·28	22·715	22·345	0·37	0·1242
3.		19·535	3·32	22·855	22·515	0·34	0·1251
4.		19·585	3·30	22·885	22·535	0·35	0·1237
						Mittel:	0·12465
1.	10°	19·145	2·54	21·685	21·325	0·36	0·09621
2.		19·165	2·52	21·685	21·345	0·34	0·09534
3.		19·315	2·56	21·875	21·505	0·37	0·09592
4.		19·345	2·58	21·925	21·575	0·35	0·09650
						Mittel:	0·09599
1.	20°	19·115	2·00	20·785	21·115	0·33	0·07464
2.		18·965	1·98	20·943	20·645	0·30	0·07464
3.		19·215	2·04	21·255	20·925	0·33	0·07576
4.		19·145	2·00	21·145	20·805	0·34	0·07447
						Mittel:	0·07487
1.	30°	19·355	1·76	21·115	20·825	0·29	0·06394
2.		19·535	1·77	21·305	20·955	0·35	0·06327
3.		19·705	1·78	21·485	21·145	0·34	0·06352
4.		19·735	1·80	21·435	21·085	0·35	0·06409
						Mittel:	0·06370

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass die Temperatur ganz wesentliche Veränderungen in der Löslichkeit herbeiführt; während z. B. Wasser bei 0° ca. $^1/_8$ seines Gewichts vom Äther löst, nimmt es bei 30° nur $^1/_{16}$, also die Hälfte davon auf. Die Kontraktion, die bei der Lösung eintritt, beträgt im Mittel 1·5 % und scheint von der Temperatur unabhängig zu sein. Zur besseren Übersicht wurde in einem Koordinatensystem die Temperatur als Abscisse, und die Menge des von 1 g Wasser gelösten Äthers als Ordinate aufgetragen. Man erhält so die unterste Kurve in Fig. 2 auf S. 342 von angenähert linearem Verlauf.

b) Wasser in Äther.

In den Handbüchern der Chemie findet sich die Angabe, dass wasserfreier Äther $^1/_{36}$ Wasser löse. Ich versuchte nun festzustellen,

ob sich auch hier eine Abhängigkeit von der Temperatur nachweisen lasse. Zu diesem Zwecke brachte ich ein bestimmtes Volumen destillierten Wassers, das ich, um die Lösung besser wahrnehmen zu können, mit einer Spur Fuchsin vorher gefärbt hatte, in das Mischungsrohr und liess nun unter häufigem Umschütteln so lange vorsichtig Äther zufliessen, bis vollständige Lösung eingetreten war. Hierbei war natürlich nicht zu vermeiden, dass ein kleiner Überschuss von Äther zugesetzt wurde, derselbe betrug aber nie mehr als 0·1—0·2 ccm, eine Menge, die wohl nicht in Betracht kommt. Aus den folgenden Beobachtungen geht hervor, dass eine Änderung in der Löslichkeit durch die Temperatur hier nicht nachzuweisen ist. Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen beträgt nur 0·00018 g (für 1 g Äther), eine Differenz, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Beobachtungen über die Löslichkeit von Wasser im Äther.

	Temp.	Wasser	Äther	Äther	1 g Äther löst Wasser
		ccm	ccm	ccm	g
1.	10°	0·388	19·84	14·3959	0·02693
2.		0·368	18·69	13·5614	0·02712
				Mittel:	0·02702
1.	20°	0·408	20·97	14·9788	0·02723
2.		0·788	40·50	28·9291	0·02720
3.		0·338	17·41	12·4359	0·02717
				Mittel:	0·02720

Über die Absorption von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in Äther und die Löslichkeit von Äther in wässriger Salzsäure.

a) Über die Absorption von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

Während über die Absorption von Salzsäuregas in Wasser bei wechselnden physikalischen Bedingungen Roscoe und Dittmar[1]) und andere Forscher eingehende Untersuchungen angestellt haben, sind über die Absorption von Salzsäuregas in Äther noch gar keine Versuche gemacht worden. Um zu bestimmen, wie viel Salzsäuregas von Äther bei konstantem Druck, aber wechselnder Temperatur absorbiert werde, leitete ich durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Salzsäuregas, das ich aus Steinsalz und Schwefelsäure entwickelte, in langsamem Strome in eine weithalsige Flasche von 100 ccm Inhalt, in welche ich vorher 50 ccm Äther gebracht hatte. Die Flasche war mit einem drei-

[1]) Lieb. Ann. **112**, 327.

fach durchbohrten Stopfen von Gummi verschlossen. Durch die eine Bohrung ging eine Röhre, die bis auf den Boden des Absorptionsgefässes reichte, durch welche das Gas in den Äther eintrat; in der zweiten Bohrung steckte ein T-förmiges Rohr, in dessen senkrechtem Teile ein Thermometer angebracht war, das mit seinem untern Ende in die Flüssigkeit tauchte, durch den seitlichen Teil des Rohrs entwich das nicht absorbierte Gas durch eine Chlorcalciumröhre in vorgelegtes Wasser; in der dritten Bohrung des Stopfens endlich war ein englumiges Glasrohr, welches mit dem einen Ende beinahe auf dem Boden der Flasche aufstiess, sein anderes Ende war zweimal rechtwinklig umgebogen, so dass die unten ausgezogene und mit einem Glashahn versehene Spitze senkrecht nach unten wies. Es diente dazu, Flüssigkeit in beliebigen Quantitäten ausfliessen zu lassen, ohne die Flasche zu öffnen, was einfach dadurch erreicht wurde, dass die Röhre, aus welcher das nicht absorbierte Gas ausströmte, verschlossen wurde. Durch den Druck, den das Gas auf die Oberfläche der Flüssigkeit ausübte, konnte diese durch Öffnen des Hahns bequem abgelassen werden. Beim Einleiten bei Temperaturen unter 0° bemerkte ich, dass das Thermometer in der Kältemischung und das in der Absorptionsflasche bei anfänglich gleichem Stande nicht gleich blieben, während ersteres z. B. nur zwischen —9·5° und 9·8° schwankte, stieg das letztere bis auf +1°. Erst nachdem ich eine Stunde und oft noch länger eingeleitet hatte, trat wieder Temperaturausgleich ein. Dies beweist, dass, wie bei der Absorption von Salzsäuregas in Wasser, auch hier eine grosse Menge Wärme frei wird. Wenn die beiden Thermometer wieder gleiche Grade zeigten, setzte ich das Einleiten noch $1^1/_2$ Stunden fort, dann schloss ich die Ausströmungsröhre ab und liess eine kleine Menge in ein gewogenes Kölbchen mit Wasser fliessen. Die Entwicklung liess ich dann weitergehen, um nach 30 Minuten abermals auf dieselbe Weise eine Probe herauszunehmen. Das Kölbchen wog ich hierauf und erhielt durch die Gewichtszunahme direkt das Gewicht des herausgenommenen salzsäurehaltigen Äthers, jetzt goss ich die Flüssigkeit in ein Becherglas, spülte nach und bestimmte durch Titration mit halb Normalammoniakflüssigkeit die Salzsäure. Erhielt ich bei drei Titrationen nacheinander dasselbe Resultat, so konnte ich sicher sein, dass der Äther für die gegebene Temperatur gesättigt war. Alle meine Versuche nahm ich bei dem gerade herrschenden Luftdrucke vor, der zu dieser Zeit zwischen 728 und 740 mm schwankte. Aus den Untersuchungen von Roscoe und Dittmar geht hervor, dass die Löslichkeit der Salzsäure in Wasser mit dem Druck verhältnismässig sehr wenig

zunimmt, daher kann man wohl auch bei der Absorption in Äther ohne erheblichen Fehler annehmen, alle Versuche seien bei Normaldruck ausgeführt worden. In Tabelle 2 sind dieselben zusammengestellt. Nach diesen Beobachtungen ist zur Interpolation derselben, da diese unter 0° nicht mehr linear verlaufen, eine Kurve (siehe Fig. 1) gezeichnet. Aus ihr ergiebt sich Tabelle 3 für die Löslichkeit von Salzsäuregas in wasserfreiem Äther.

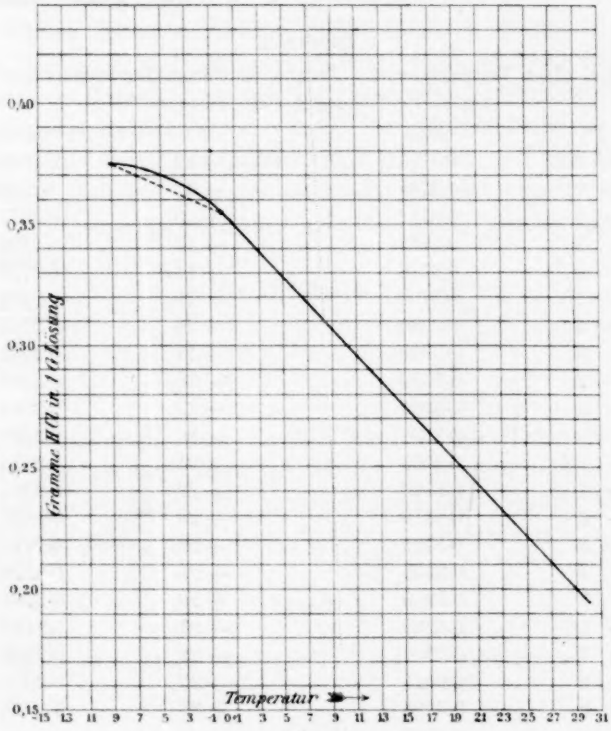


Fig. 1.

Tabelle 2.

	Temp.	Äther + *HCl*	*HCl*	1 g Lösung enthält Chlorwasserstoff
1.	— 9·2°	1·1770 g	0·43617 g	0·3705 g
2.	— 9·2	1·7330	0·6570	0·3796
3.	— 9·2	1·4565	0·56757	0·3752
			Mittel:	0·3751
1.	+ 0·4°	2·3430	0·8395	0·35407
2.	+ 0·4	1·5170	0·53472	0·35246
3.	+ 0·4	2·00	0·7117	0·35585
			Mittel:	0·35412

	Temp.	Äther + *HCl*	*HCl*	1 g Lösung enthält Chlorwasserstoff
1.	+ 14·8°	1·9420	0·5402	0·2781
2.	+ 14·8	1·242	0·34675	0·2792
3.	+ 14·8	1·4370	0·39787	0·2768
			Mittel:	0·2780
1.	+ 30°	2·5890	0·5037	0·1945
2.	+ 30	2·7895	0·54385	0·1949
			Mittel:	0·1947.

Tabelle 3.

Bei einer Temperatur von T^0 und mittlerem Barometerstand enthält 1 g Lösung g Chlorwasserstoff:

T^0	*HCl*	T^0	*HCl*
− 9·2	0·3751 g	+ 11	0·2980 g
− 9	0·3749	+ 12	0·2925
− 8	0·3742	+ 13	0·2871
− 7	0·3732	+ 14	0·2822
− 6	0·3718	+ 14·8	0·2773
− 5	0·3700	+ 15	0·2762
− 4	0·3680	+ 16	0·2707
− 3	0·3658	+ 17	0·2652
− 2	0·3630	+ 18	0·2600
− 1	0·3600	+ 19	0·2544
− 0	0·3560	+ 20	0·2490
+ 0·4	0·3553	+ 21	0·2435
+ 1	0·3520	+ 22	0·2381
+ 2	0·3470	+ 23	0·2327
+ 3	0·3420	+ 24	0·2273
+ 4	0·3365	+ 25	0·2218
+ 5	0·3310	+ 26	0·2164
+ 6	0·3255	+ 27	0·2110
+ 7	0·3200	+ 28	0·2056
+ 8	0·3145	+ 29	0·2001
+ 9	0·3090	+ 30	0·1947.
+ 10	0·3035		

b. Über die Löslichkeit von Äther in wässriger Salzsäure.

Harry Napier Draper[1]) hat über die Löslichkeit von Äther in wässriger Salzsäure, die 38·52% *HCl* enthielt, Versuche angestellt. Er fand, dass bei 0° 1 ccm Salzsäure von der angegebenen Konzentration 1·77 ccm Äther löse, dass aber die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehme, da bei niederer Temperatur gesättigte Lösungen, bei höherer Äther ausschieden. Die Säuren, die ich bei meinen Versuchen

[1]) Chemical News, 2. März 1877.

anwandte, enthielten 31·61, 26·25, 20·20, 15·47, 12·58, 6·94 und 3·65 Prozent Salzsäuregas. Hinsichtlich der Art und Weise, wie ich die Beobachtungen ausführte, verweise ich auf die bei der Löslichkeit von Äther in Wasser beschriebene Methode. Tabelle 4 enthält dieselben; Spalte 1 giebt die Temperatur an, Spalte 2 das Volum der wässrigen Salzsäure, Spalte 3 das des Äthers, Spalte 4 das von 1 ccm wässriger Salzsäure aufgenommene Volum Äther, Spalte 5 das Gewicht der im Mittel von 1 g Wasser aufgenommenen Menge Salzsäuregas, Spalte 6 das Gewicht des von beiden gelösten Äthers; Spalte 7 und 8 geben an, wie viel Molekeln HCl und H_2O auf eine Molekel $C_4H_{10}O$ kommen. Die zur Umrechnung in Gewicht notwendigen spezifischen Gewichtsbestimmungen der wässrigen Salzsäuren habe ich für die Temperaturen $-6°$, $0° + 6° + 15° + 26°$ selbst ausgeführt, und verweise auf die als Anhang beigegebenen „Tabellen über das spezifische Gewicht wässriger Salzsäure". Für die 3·65-prozentige Salzsäure habe ich keine Tabelle angelegt, dieselbe hat bei:

—	6°	die	Dichtigkeit	von 1·0187
	0	„	„	„ 1·0190
+	6	„	„	„ 1·0187
	15	„	„	„ 1·0177
	26	„	„	„ 1·0081.

Hieraus ist ersichtlich, dass sie sich ähnlich wie Wasser verhält, die grösste Dichtigkeit liegt ungefähr bei 0°. Das spezifische Gewicht des Äthers bei $-6°$ habe ich, da die Koppschen[1]) Bestimmungen erst von $+0°$ an gehen, nach dem Ausdehnungskoëffizienten von Pierre berechnet.

Tabelle 4.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$T.°$	Salzsäure	Äther	Ein cc HCl löst Äther	1 g HCl löst	Wasser löst Äther	Auf 1 Mol. Äther kommen HCl	H_2O
			I. HCl 31·61%.				
	ccm	ccm	ccm	g	g	Mol.	
— 6	11·905	17·90	1·5035	0·4622	1·3870	0·675	2·94
	11·735	17·40	1·4827				
— 0·6	12·835	18·21	1·4187				
	12·675	17·96	1·4169	„	1·3080	0·717	3·14
+ 5·8	12·875	16·90	1·3126				
	12·975	17·13	1·3202	„	1·2075	0·775	3·41
14	12·865	15·67	1·2181				
	13·105	15·94	1·2163	„	1·1075	0·858	3·72

[1]) Siehe Lieb. Ann. 112, 337.

1. $T.°$	2. Salzsäure	3. Äther	4. Ein cc *HCl* löst Äther	5. 1 g *HCl* löst	6. Wasser Äther	7. Auf 1 Mol. Äther kommen *HCl*	8. *H_2O*
	ccm	ccm	ccm	g	g	Mol.	
20·8	12·355	13·84	1·1201	0·4622	1·0005	0·922	4·12
	12·445	13·91	1·1177				
26	12·605	13·14	1·0424	„	0·9360	1·00	4·22
			II. *HCl* 26·25%.				
— 6	13·845	16·00	1·1102	0·3559	1·0067	0·769	4·08
0	12·785	13·73	1·0738				
	13·555	14·85	1·0955	„	0·9550	0·755	4·31
+ 6	12·835	13·04	1·0159				
	13·465	13·58	1·0093	„	0·8878	0·815	4·65
	13·045	13·24	1·0149				
15	12·805	11·14	0·8699				
	12·835	11·25	0·8763	„	0·7547	0·957	5·46
26	12·735	7·93	0·6227				
	13·255	8·18	0·6171	„	0·5288	1·364	7·78
			III. *HCl* 20·00%.				
— 6	12·415	8·37	0·6742	0·2530	0·5637	0·9099	7·30
	13·055	8·74	0·6695				
0	13·815	7·97	0·5767				
	14·085	8·32	0·5907	„	0·4863	1·055	8·47
	12·575	7·33	0·5829				
+ 6	13·465	6·93	0·5147				
	13·235	6·72	0·5077	„	0·4231	1·212	9·75
15	12·855	5·16	0·4047				
	13·055	5·29	0·4052	„	0·3299	1·553	12·44
20	13·235	4·40	0·3324				
	12·455	4·11	0·3300	„	0·2688	1·908	15·31
26	12·975	3·58	0·2759				
	12·905	3·54	0·2743	„	0·2221	2·308	18·52
			IV. *HCl* 15·47%.				
— 6	12·935	4·79	0·3703	0·1830	0·3046	1·218	13·49
	14·165	5·40	0·3812				
0	13·015	4·11	0·3157				
	13·055	4·18	0·3201	„	0·2559	1·450	16·08
+ 6	13·315	3·49	0·2621				
	13·965	3·65	0·2613	„	0·2091	1·774	19·66
15	13·835	2·76	0·1995				
	13·475	2·64	0·1959	„	0·1521	2·473	28·01
20	13·015	2·08	0·1598				
	13·135	2·10	0·1599	„	0·1255	2·963	32·78
26	12·665	1·89	0·1492				
	12·525	1·85	0·1477	„	0·1152	3·221	35·71

1. $T.°$	2. Salzsäure	3. Äther	4. Ein cc *HCl* löst Äther	5. 1 g *HCl* löst	6. Wasser Äther	7. Auf 1 Mol. Äther kommen *HCl*	8. Mol. *H₂O*
			V. *HCl* 12·58%.				
	ccm	ccm	ccm	g	g	Mol.	
— 6	12·005 11·805	3·18 3·12	0·2648 0·2643	0·1440	0·2106	1·386	19·53
— 0	12·965 13·215	2·83 2·97	0·2183 0·2255	„	0·1748	1·669	23·53
+ 6	12·705 12·885	2·41 2·50	0·1897 0·1940	„	0·1503	1·941	27·39
15	12·565 12·735	1·95 2·00	0·1553 0·1570	„	0·1210	2·411	34·01
20	12·755 11·955	1·75 1·65	0·1372 0·1380	„	0·1059	2·756	38·91
26	12·955 12·865	1·65 1·63	0·1274 0·1267	„	0·0970	3·012	42·55
			VI. *HCl* 6·94%.				
— 6	13·085 13·065	2·98 2·99	0·2277 0·2288	0·0745	0·1760	0·858	23·36
0	12·825 12·625	2·28 2·13	0·1777 0·1680	„	0·1324	1·138	31·05
+ 6	12·945 12·785	2·02 1·98	0·1560 0·1548	„	0·1172	1·289	35·08
15	14·205 14·655	1·77 1·81	0·1246 0·1235	„	0·0932	1·617	44·24
20	14·545 14·585	1·61 1·64	0·1107 0·1124	„	0·0828	1·812	49·26
26	15·275 15·045	1·53 1·43	0·1001 0·0951	„	0·0721	2·085	57·14
			VII. *HCl* 3·65%.				
— 6	18·135 17·735	3·48 3·42	0·1919 0·1928	0·3078	0·1454	0·528	29·41
+ 6	18·035 17·655	2·60 2·52	0·1436 0·1427	„	0·1070	0·718	38·46
15	17·695 17·195	2·10 2·03	0·1187 0·1180	„	0·0868	0·885	47·39
20	17·515 17·635	1·84 1·86	0·1050 0·1055	„	0·0769	0·998	53·47
26	18·305 18·355	1·70 1·69	0·0928 0·0921	„	0·0673	1·144	61·35

Bei der Lösung bemerkte ich wie Draper eine bedeutende Wärmeentwicklung, die mit der Konzentration der Säure stieg. Ebenso beobachtete ich, dass eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte

Lösung schon bei einer Temperaturerhöhung von 2° sich trübt durch sich auscheidenden Äther. Die Kontraktion, die bei der Lösung jedesmal auftritt, beträgt vom Gesamtvolum für wässrige Salzsäure von

31·61 %	*HCl*	5 %
26·25	„	5
20·00	„	4
15·47	„	3
12·58	„	2
6·94	„	
3·65	„	1·5 %.

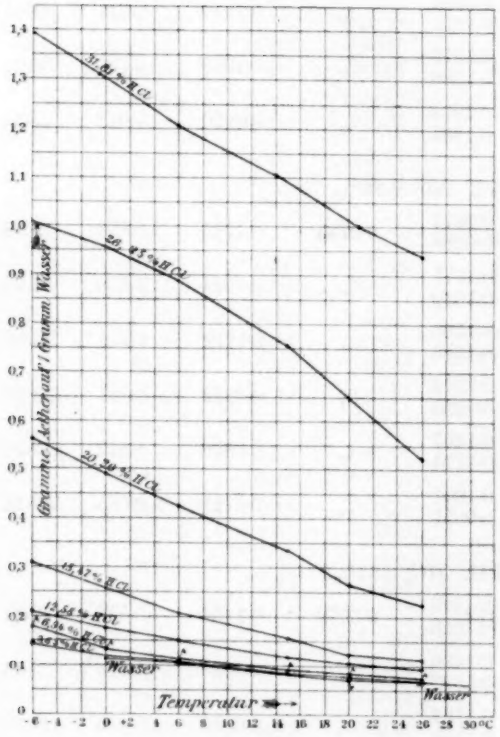


Fig. 2.

Dass die Aufnahme des Äthers von wässriger Salzsäure nur eine einfache Lösung ist und keine chemische Verbindung, geht daraus hervor, dass man durch Schütteln mit reinem destillierten Wasser einer solchen Lösung beinahe alle Salzsäure entziehen kann, der Äther scheidet sich oben fast rein ab. Umgekehrt ist, wenn Äther im Überschuss mit wässriger Salzsäure anhaltend geschüttelt wird, die Menge Salzsäure, die der Äther aufzunehmen vermag, eine äusserst geringe. Ich fand, dass Salzsäure von 31·61 % an 1 g Äther nur 0·00236 g *HCl* abgiebt, 20·20 % Säure nur 0·00055 g und beim Schütteln mit einer zehnprozentigen Säure war in dem obenstehenden Äther die Salzsäure überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmbar. Ebenso wie bei den früheren Beobachtungen sind auch hier aus Tabelle 4 Kurven konstruiert und zwar in diesem Falle nach zwei Gesichtspunkten, indem einmal auf den Abscissen die Temperatur, das andere Mal die Konzentration der Salzsäure aufgetragen ist. Man erhält so zwei Reihen von

Kurven (Fig. 2 und 3), von denen die eine die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, die andere die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konzentration zeigt.

Einige Versuche, die ich noch anstellte, will ich hier kurz erwähnen. Je 100 ccm Äther und Wasser brachte ich in einen Cylinder von 1000 ccm Inhalt zusammen und leitete in die Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten Salzsäuregas. Dabei bemerkte ich, dass erst, nachdem das Wasser mit Salzsäure gesättigt war, der Äther gesättigt wurde und sich mit dem salzsäurehaltigen Wasser mischte. War vollständige Mischung eingetreten, so fügte ich weiter 100 ccm Äther hinzu, und nachdem auch diese sich gemischt hatten, wieder weitere und so fort, bis ich schliesslich auf die 100 ccm Wasser 500 ccm Äther verwendet hatte. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass salzsäurehaltiges Wasser und salzsäurehaltiger Äther bei einem bestimmten Gehalt von Salzsäuregas sich miteinander in jedem Verhältnisse mischen werden. Ich suchte diesen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure festzustellen und fand, dass, wenn Mischung in jedem Verhältnisse eintreten soll, sowohl das Wasser wie der Äther nicht unter 20 % Salzsäuregas enthalten darf.

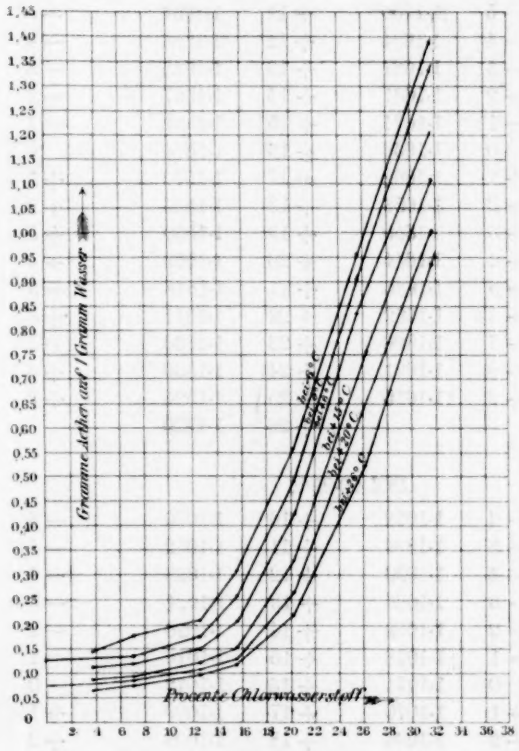


Fig. 3.

Aus den vorstehenden Beobachtungen und besonders deutlich aus den graphischen Darstellungen derselben geht hervor, dass die Löslichkeit von Äther in Wasser und in wässriger Salzsäure beinahe umgekehrt proportional der Temperatur ist, dass sie aber nicht direkt proportional ist dem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure, sondern viel rascher steigt als dieser.

Anhang.

Tabellen über das spezifische Gewicht von wässriger Salzsäure von verschiedener Konzentration bei wechselnder Temperatur.

HCl 31·61%

$T.°$	d	$T.°$	d
− 6	1·1707	+ 10	1·1610
− 5	1·1700	+ 11	1·1604
− 4	1·1694	+ 12	1·1598
− 3	1·1687	+ 13	1·1593
− 2	1·1681	+ 14	1·1587
− 1	1·1674	+ 15	1·1581
0	1·1668	+ 16	1·1576
+ 1	1·1662	+ 17	1·1570
+ 2	1·1656	+ 18	1·1565
+ 3	1·1650	+ 19	1·1560
+ 4	1·1644	+ 20	1·1553
+ 5	1·1638	+ 21	1·1548
+ 6	1·1632	+ 22	1·1541
+ 7	1·1626	+ 23	1·1536
+ 8	1·1621	+ 24	1·1530
+ 9	1·1615	+ 25	1·1524
		+ 26	1·1520

HCl 26·25%

$T.°$	d	$T.°$	d
− 6	1·1399	+ 10	1·1320
− 5	1·1394	+ 11	1·1316
− 4	1·1389	+ 12	1·1311
− 3	1·1384	+ 13	1·1306
− 2	1·1379	+ 14	1·1301
− 1	1·1374	+ 15	1·1296
0	1·1369	+ 16	1·1291
+ 1	1·1364	+ 17	1·1287
+ 2	1·1359	+ 18	1·1282
+ 3	1·1355	+ 19	1·1277
+ 4	1·1350	+ 20	1·1272
+ 5	1·1345	+ 21	1·1269
+ 6	1·1340	+ 22	1·1264
+ 7	1·1335	+ 23	1·1259
+ 8	1·1330	+ 24	1·1254
+ 9	1·1325	+ 25	1·1250
		+ 26	1·1245

HCl 20·20%

− 6	1·1099	+ 10	1·1036
− 5	1·1094	+ 11	1·1032
− 4	1·1090	+ 12	1·1028
− 3	1·1086	+ 13	1·1024
− 2	1·1082	+ 14	1·1020
− 1	1·1078	+ 15	1·1016
0	1·1074	+ 16	1·1012
+ 1	1·1070	+ 17	1·1009
+ 2	1·1066	+ 18	1·1005
+ 3	1·1063	+ 19	1·1001
+ 4	1·1059	+ 20	1·0997
+ 5	1·1055	+ 21	1·0993
+ 6	1·1051	+ 22	1·0990
+ 7	1·1047	+ 23	1·0986
+ 8	1·1043	+ 24	1·0982
+ 9	1·1040	+ 25	1·0978
		+ 26	1·0974

HCl 15·47%

− 6	1·0842	+ 10	1·0793
− 5	1·0839	+ 11	1·0789
− 4	1·0837	+ 12	1·0786
− 3	1·0834	+ 13	1·0783
− 2	1·0831	+ 14	1·0780
− 1	1·0828	+ 15	1·0776
0	1·0825	+ 16	1·0773
+ 1	1·0822	+ 17	1·0769
+ 2	1·0819	+ 18	1·0766
+ 3	1·0816	+ 19	1·0762
+ 4	1·0813	+ 20	1·0759
+ 5	1·0809	+ 21	1·0756
+ 6	1·0806	+ 22	1·0752
+ 7	1·0803	+ 23	1·0749
+ 8	1·0799	+ 24	1·0745
+ 9	1·0796	+ 25	1·0742
		+ 26	1·0739

HCl 12·58%				*HCl* 6·94%			
T.°	*d*	*T.°*	*d*	*T.°*	*d*	*T.°*	*d*
−6	1·0683	+10	1·0643	−6	1·0368	+10	1·0349
−5	1·0680	+11	1·0640	−5	1·0367	+11	1·0347
−4	1·0678	+12	1·0638	−4	1·0366	+12	1·0345
−3	1·0676	+13	1·0635	−3	1·0366	+13	1·0344
−2	1·0674	+14	1·0632	−2	1·0365	+14	1·0342
−1	1·0672	+15	1·0629	−1	1·0365	+15	1·0340
0	1·0670	+16	1·0626	0	1·0364	+16	1·0338
+1	1·0667	+17	1·0622	+1	1·0362	+17	1·0335
+2	1·0665	+18	1·0619	+2	1·0361	+18	1·0333
+3	1·0662	+19	1·0616	+3	1·0359	+19	1·0331
+4	1·0660	+20	1·0613	+4	1·0358	+20	1·0328
+5	1·0657	+21	1·0610	+5	1·0356	+21	1·0326
+6	1·0654	+22	1·0606	+6	1·0355	+22	1·0324
+7	1·0651	+23	1·0603	+7	1·0353	+23	1·0321
+8	1·0649	+24	1·0600	+8	1·0352	+24	1·0319
+9	1·0646	+25	1·0597	+9	1·0350	+25	1·0317
		+26	1·0594			+26	1·0315

Über die Lösungstension von Metallen.

Von

Harry C. Jones.

(Mit 2 Textfiguren.)

Nach van't Hoffs Theorie des osmotischen Druckes üben die Moleküle gelöster Substanzen innerhalb des Lösungsmittels, in dem sie sich befinden, einen gewissen Druck aus. Nernst[1]) hat darauf hingewiesen, dass eine Substanz, um sich in einem Lösungsmittel auflösen zu können, eine gewisse „Expansivkraft" besitzen muss, die die Moleküle in den Raum treibt, wo sie einen osmotischen Druck ausüben sollen. Er hat den Begriff der „Lösungstension" auch auf die blossen Metalle ausgedehnt. Wird ein Metall mit einer Salzlösung in Berührung gebracht, so wird angenommen, dass ein sehr kleiner Teil des Metalls imstande ist, von dem Reste des Metalls positive Elektrizität aufzunehmen und als Ionen in Lösung zu gehen, wenn der osmotische Druck der Metallionen der Salzlösung nicht bereits grösser ist, als die Lösungstension des Metalls. Um konkrete Fälle im Lichte der Nernstschen Anschauung näher zu betrachten, lassen wir ein Metall in eine Lösung eines seiner Salze eintauchen. Es möge die Lösungstension des Metalls gleich T und der osmotische Druck der Metallionen des gelösten Salzes gleich p sein. Wenn die Lösungstension grösser ist als der osmotische Druck, d. h. $T > p$, wird ein kleiner Teil des Metalls als Ionen in Lösung gehen. Diese Ionen werden eine Ladung positiver Elektrizität von dem Metall in die Lösung überführen. Das Metall wird dann eine entsprechende negative Ladung besitzen und die Lösung gegenüber dem Metall positiv sein. Die negative Elektrizität auf der Oberfläche des Metalls wird elektrostatisch die positiven Ionen in der Lösung anziehen, und auf der Berührungsfläche zwischen Metall und Lösung wird sich eine doppelte elektrische Schicht bilden. Die Existenz einer solchen Doppelschicht ist durch Helmholtz[2]) als wahrscheinlich erwiesen worden, der der Ansicht ist, dass eine solche stets auf der Grenzfläche

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 129.

[2]) Wied. Ann. **7**, 337.

zweier Leiter von verschiedenem Potential vorhanden sein müsse. Unter diesen Bedingungen würde, wo das Metall negativ und die Lösung positiv ist, die Wirkung dieser doppelten Schicht sein, die Metallionen aus der Lösung und zu dem Metall hinzutreiben, wo sie ihre Ladung verlieren und in den metallischen Zustand übergehen würden. Die Anziehung zwischen dieser doppelten Schicht, die Metallionen aus der Lösung zu treiben strebt, wirkt der Lösungstension des Metalls direkt entgegen. Gleichgewicht wird sich herstellen, wenn diese beiden entgegengesetzten Kräfte gleich sind, wenn innerhalb irgend einer gegebenen Zeit ebenso viele Metallionen dank der Lösungstension in die Lösung getrieben werden, als sich solche aus der Lösung dank der elektrostatischen Anziehung zwischen den Teilen der doppelten elektrischen Schicht ausscheiden werden. Die Verschiedenheit im Potential dieser Doppelschicht hängt teils von der Natur des Metalls, aber auch teils von der Konzentration der Metallionen in der Lösung und daher von dem osmotischen Drucke dieser Ionen ab. Die Wirkung der obigen beiden Kräfte lässt eine elektromotorische Kraft zwischen Metall und Lösungen entstehen. Wenn $T > p$, so ist die Lösung positiv in Bezug auf das Metall, und eine elektromotorische Kraft wird vorhanden sein in dem Sinne, dass ein Strom von dem Metalle zu der Flüssigkeit hin erzeugt wird. Wenn $T < p$ ist, wird das Umgekehrte eintreten. Metallionen werden sich als Metall aus der Lösung ausscheiden, und das Metall wird in Bezug auf die Lösung positiv werden. Die positive Ladung auf dem Metall wird elektrostatisch die negativen Ionen in der Flüssigkeit anziehen und eine elektrische Doppelschicht wird sich bilden, nur hier im umgekehrten Sinne wie im oben dargelegten Falle. Es werden sich aus der Lösung Metallionen ausscheiden, bis die elektrostatische Abstossung dieser Ionen durch das positive Metall gleich ist dem überschüssigen osmotischen Drucke, der sie aus der Lösung zu drängen strebt. Das Resultat der Wirkung dieser Kräfte ist die Erzeugung einer elektromotorischen Kraft zwischen Metall und Lösung. Da aber $T > p$, so ist das Metall positiv in Bezug auf die Lösung, und eine elektromotorische Kraft wird in dem Sinne vorhanden sein, dass ein Strom von der Lösung nach dem Metall hin erzeugt wird, sobald die nötigen Verbindungen hergestellt sind. Diese Erklärung bezüglich der Quelle der zwischen einem Metalle und den Lösungen seiner Salze vorhandenen elektromotorischen Kraft, die auf das Verhältnis zwischen dem osmotischen Drucke solcher Lösungen und der Lösungstension des Metalls basiert ist, ist von Nernst[1]) gegeben worden, der sie wesentlich im

[1]) Diese Zeitschr. 4, 150.

Sinne des Obigen entwickelt hat. Er hat ebenfalls auf die Thatsache hingewiesen, dass der Betrag an Metall, der in Lösung gehen würde unter der Bedingung, dass $T > p$ wäre, ausserordentlich klein ist wegen der grossen elektrostatischen Kapazität der Ionen. Ostwald[1]) hat eine Formel zur Berechnung der Lösungstension von Metallen entwickelt, wenn die Verschiedenheit im Potential zwischen dem Metall und der Lösung seines Salzes, in die das Metall eintaucht, und der osmotische Druck der Salzlösung bekannt sind, und dies wie folgt:

Es sei ein Metall in eine Lösung eines seiner Salze eingetaucht. Wenn $n_e \varepsilon_0$ (n_e = der Wertigkeit des Kations, $\varepsilon_0 = 96540$ Coul.) Elektrizität durch das Metall hindurchgeht, wird ein Gramm-Atomgewicht von Metall aufgelöst und osmotische Energie setzt sich um in elektrische. Es sei P die Lösungstension des Metalls und p der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung; der isothermische Wechsel der Volumenergie besteht aus zwei Teilen, deren Werte Pv und $\int_p^P v dp$ sind. Nach dem Gasgesetze ist $Pv = RT$ und $\int_p^P v dp = RT \ln \frac{p}{P} = -RT \ln \frac{P}{p}$. Beide zusammen sind $= RT\left(1 - \ln \frac{P}{p}\right)$. Diese selbe Gleichung aber, die für Gase gilt, ist auch für eine Lösung gültig, wo der Gasdruck durch osmotischen Druck ersetzt ist. Da sich aber die Volumenergie vermindert hat, ist der Wert negativ zu nehmen, und die Änderung in der Volumenergie ist $RT\left(\ln \frac{P}{p} - 1\right)$. Die elektrische Arbeit ist $n_e \varepsilon_0 \pi$. π ist = der Differenz im Potential zwischen Metall und Lösung. Diese ist gerade gleich dem Wechsel in der Volumenergie. Bilden wir aus diesen beiden die Gleichung, so haben wir $\pi n_e \varepsilon_0 = RT\left(\ln \frac{P}{p} - 1\right)$ und $\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0}\left(\ln \frac{P}{p} - 1\right)$. Die elektrolytische Lösungstension schien nach dem, was bisher darüber bekannt war, für jedes Metall eine im allgemeinen mit zunehmender Temperatur[2]) zunehmende Grösse zu sein, da die Dampfspannung und im allgemeinen die Löslichkeit mit der Temperatur zunehmen. Ostwald[3]) hat die Lösungstension einer Anzahl Metalle aus der von ihm entwickelten Formel berechnet. In diesen Rechnungen wurden die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen und

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 851.
[2]) Nernst, Diese Zeitschr. 4, 172.
[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 946.

den Lösungen ihrer Salze nach den Messungen von Wright und Thomson[1]) und von F. Braun[2]) benutzt. Die Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und einer Lösung eines seiner Salze hängt einerseits von der Lösungstension des Metalls, und andererseits von dem osmotischen Drucke der Metallionen in der Lösung, der der Lösungstension entgegenwirkt, ab. Die Formel $\pi = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0}\left(ln\frac{P}{p} - 1\right)$ enthält ausser den Konstanten weitere drei Werte, die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung seines Salzes, in die es eintaucht $= \pi$, den osmotischen Druck der Lösung $= p$ und die Lösungstension des Metalls $= P$. Es muss aber die Potentialdifferenz zwischen dem Metall und einer bestimmten Konzentration seiner Salzlösung und ebenso der osmotische Druck einer Lösung von gleicher Konzentration bestimmt werden, damit sich die Lösungstension berechnen lasse. Es wurden Normallösungen von einem Gramm-Atomgewicht pro Liter Gehalt benutzt. Solche Lösungen von normal dissociierten Salzen sind ungefähr zu 80 % dissociiert und haben einen osmotischen Druck von ungefähr 22 Atmosphären. Die Lösungstension der folgenden Metalle wurde aus der oben gegebenen Formel berechnet, nach der man, wenn man den Wert von $\frac{RT}{\varepsilon_0} = 0{\cdot}058$ einsetzt und die natürlichen mit den Briggschen Logarithmen vertauscht,

$$\pi n_\varepsilon = 0{\cdot}058 \log P - 0{\cdot}058 \log p - 0{\cdot}058$$

und

$$\log P = \frac{\pi n_\varepsilon}{0{\cdot}058} + \log p + 0{\cdot}434 \text{ hat.}$$

Die von Ostwald nach dieser Formel unter Benutzung der Resultate von Wright und Thomson und Braun berechneten Lösungstensionen gebe ich unterstehend:

Magnesium	10^{44}
Zink	10^{18}
Aluminium	10^{13}
Kadmium	10^{7}
Eisen	10^{3}
Blei	10^{-2}
Kupfer	10^{-19}
Quecksilber	10^{-15}
Silber	10^{-15}

Nach den vorstehenden Zahlen zeigen die Metalle auffallende Unterschiede bezüglich ihrer Lösungstension in wässrigen Lösungen ihrer Salze.

[1]) Phil. Mag. (5) **19**, 209.
[2]) Wied. Ann. **16**, 561 und **17**, 593.

Die berechneten Werte sind im allgemeinen entweder sehr gross oder sehr klein. Von den obigen Metallen haben Eisen und Blei mittlere Werte. Es können diese Werte als Ausdruck für die annähernden Lösungstensionen der obigen Metalle betrachtet werden.

Der Hauptzweck bei der hier beschriebenen Untersuchung war die Bestimmung der elektromotorischen Kraft zwischen Salzlösungen gleicher Konzentration in Wasser und in anderen Lösungsmitteln unter Benutzung desselben Metalls wie das Kation des Salzes als Elektroden. Bei bekannter Dissociation eines Salzes in Wasser schien es wahrscheinlich, dass die Dissociation in andern Lösungsmitteln sich aus der elektromotorischen Kraft berechnen lasse. Diese Berechnung würde aber auf der Annahme fussen, dass die Lösungstension eines Metalls eine Konstante ist, und die gleiche Konstante für die verschiedenen Lösungsmittel, in denen seine Salze gelöst sind. Es ist gegenwärtig verhältnismässig wenig über die Dissociation von Salzen in anderen Lösungsmitteln als Wasser bekannt, und die obige, auf Messungen elektromotorischer Kraft basierte Methode schien in dieser Richtung viel zu versprechen. Die aus der elektromotorischen Kraft berechnete Dissociation konnte dann mit der aus der Leitfähigkeit und der Überführungszahl der Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln berechneten verglichen werden, sobald derartige Untersuchungen ausgeführt wären. In der That liegt bereits einiges über die Leitfähigkeit alkoholischer Salzlösungen vor[1]). Meine Arbeit wurde mit Silbernitrat ausgeführt. Es wurde eine Zehntel-Normallösung dieses Salzes in Wasser und eine Zehntel-Normallösung in Äthylalkohol dargestellt und die eine in das Glasgefäss *A*, die andere in *B* gebracht.

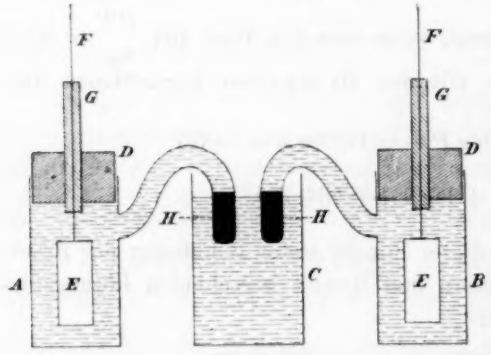


Fig. 1.

Beide Gefässe waren mit dem mittleren Gefässe *C* verbunden, das mittels der Seitenröhren (s. Figur) mit der wässrigen Silberlösung von gleicher Stärke wie Gefäss *A* gefüllt war. Die Enden *HH* dieser Seitenröhren waren lose mit Röllchen aus Filtrierpapier verschlossen,

[1]) Völlmer, Dissertation. Halle 1892.

um die Diffusion von dem einen Gefäss nach dem andern und die damit verknüpfte Mischung der Lösungen zu verringern. Die Lösung in den drei Gefässen stand also beständig in Verbindung und konnte gleichzeitig nicht rasch aus dem einen in das andere übergehen. In diese Lösungen in *A* und *B* tauchten die Silberelektroden *EE*. Die Silberdrähte *FF* waren an den Silberelektroden befestigt und von den Glasröhrchen *GG* umgeben, wo sie durch die Korke *DD* hindurchgingen. Das obere und untere Ende jedes Glasröhrchens war mittels Schmelzglas an den Draht geschmolzen. Der Zweck des Glasröhrchens war ein festeres Sitzen im Korke, als der blosse Metalldraht es ermöglicht hätte. Die Silberelektroden waren aus dünnem Silberblech geschnitten und sorgfältig gereinigt. Sie wurden sodann mit einer aus Kaliumsilbercyanid darauf elektrolytisch niedergeschlagenen Silberschicht überzogen. Um einen gleichmässigen Niederschlag zu erlangen, muss man die Lösung des Doppelcyanids sehr verdünnt und den Strom nicht stärker als den eines Leclanché-Elementes nehmen. Ungefähr ein halbes Dutzend solcher Elektroden wurden zusammenplattiert, alle mit ein und derselben Klemmschraube verbunden. Aber selbst so behandelt, waren die zusammenplattierten Elektroden nicht immer genau konstant untereinander. Sie wurden bis auf wenige Zehntausendstel eines Volts konstant, wenn man sie in Berührung miteinander einige Zeit hindurch in einer verdünnten wässrigen Lösung von Silbernitrat stehen liess. Zuerst wurden Messungen der elektromotorischen Kraft zwischen $^1/_{10}$-Normallösungen in Alkohol und in Wasser ausgeführt, sodann verdünntere Lösungen untersucht. Stets wurden beide Lösungsmittel in gleicher Konzentration angewandt. Für Silbernitrat wurden die folgenden Lösungsmittel benutzt: Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton. Die erste Reihe Messungen wurde zwischen Wasserlösungen und Äthylalkohollösungen ausgeführt. Alle Messungen der elektromotorischen Kraft wurden mittels des Lippmannschen Elektrometers[1]) in seiner empfindlichsten Gestalt, bestehend aus der aufrechten Kapillarröhre, vorgenommen. Ablesungen bis auf 0·0002 Volt liessen sich mit ziemlicher Zuverlässigkeit machen. Alle Messungen wurden auf ein Clark-Element bezogen, das mit einem Normal-Clark verglichen worden war. Das gewöhnliche Volt-Element wurde hergestellt durch einen Widerstandskasten passender Form mit einem Leclanché-Element, und das Ganze mit dem Elektrometer verbunden. Auf dem Kasten wurde dann der Gleichgewichtspunkt bestimmt. Gleichfalls wurde das Clark minus das Volt gegen das Le-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 924.

clanché geschaltet und das Gleichgewicht auf dem Kasten bestimmt. Dies gab die Daten zur Berechnung des wahren Wertes der angenommenen Volt, da die Temperatur und daher die elektromotorische Kraft des Clark bekannt waren. Zwei Bestimmungen des Wertes des angenommenen Volt, zwischen denen mehrere Wochen lagen, ergaben dafür 0·9955 Volt und 0·9946 Volt. Mit dem Werte des Clark und dem des angenommenen Volt ist ihre Differenz bekannt. Um die Anwendung des sehr empfindlichen Elektrometers zu gestatten, wurde das Leclanché durch ungefähr 2000 Ohm Widerstand geschlossen und dann die Differenz zwischen dem Clark und dem Volt mit dem Leclanché plus diesem Extrawiderstand auf dem Kasten ins Gleichgewicht gebracht. Es wurden dann die elektromotorischen Kräfte auf dem Kasten mit dem obigen Widerstande gegen das Leclanché gemessen. Letzteres war nie geschlossen, ausser grade während der Ausführung der Messungen, und wurde von Tag zu Tag gegen die Differenz zwischen Clark und Volt verglichen, um irgend welche Änderungen zu entdecken. Es stellte sich heraus, dass das Leclanché allmählich schwächer wurde, aber sehr langsam.

Die folgende Tabelle enthält die Messungen elektromotorischer Kraft zwischen Wasserlösungen und Äthylalkohollösungen. Spalte 1 giebt die Konzentrationen der Wasserlösungen, Spalte 2 die der alkoholischen, die die gleichen sind, Spalte 3 die erste Reihe Messungen elektromotorischer Kraft, Spalte 4 die zweite Reihe dieser Messungen. Die zweite Messungsreihe wurde in jedem Falle mit frisch bereiteten Lösungen ausgeführt.

Tabelle I.

Wasser-Lösungen norm. Konzentration	Äthylalkohol-Lösungen norm. Konzentration	Elektromotor. Kraft 1. Reihe	Elektromotor. Kraft 2. Reihe
0·1	0·1	0·0956 Volt	0·0951 Volt
0·05	0·05	0·1055	0·1045
0·01	0·01	0·1185	0·1199
0·005	0·005	0·1274	0·1284
0·001	0·001	0·1309	0·1300

Die alkoholischen Lösungen waren stets positiv gegenüber den Wasserlösungen und dies bis zu dem Betrage der vorstehenden Resultate. Wie aus den letzteren ersichtlich wird, nimmt die Differenz mit der Verdünnung zu. Seit Beginn dieser Untersuchung ist eine Publikation von Herrn Adolfo Campetti (Dissertat. Turin) erschienen, in der Messungen der elektromotorischen Kraft zwischen alkoholischen und

wässrigen Lösungen der Chloride von Ammonium, Lithium, Calcium, Kupfer, Zink und Kadmium und der Jodide von Zink und Kadmium beschrieben werden. Er fand ebenfalls, dass die alkoholischen gegenüber den Wasserlösungen positiv waren, scheint aber, soweit die Bestimmung der Lösungstension von Metallen in Betracht kommt, seinen Resultaten keine spezifische Bedeutung beizumessen.

Damit die alkoholische Lösung gegenüber der Wasserlösung positiv werde, müssen sich Silberionen aus der alkoholischen Lösung als Metall auf der Elektrode ausscheiden. Ob dies stattfindet, hängt von dem Verhältnisse zwischen dem osmotischen Drucke der Metallionen in der Lösung und der Lösungstension des Metalls ab, wie wir gesehen haben. Die Wasserlösungen sind viel mehr dissociiert, als die alkoholischen, und der osmotische Druck ist daher grösser in den Wasserlösungen, dennoch scheiden sich aus der alkoholischen Lösung Ionen aus, wenn diese gegen die Wasserlösung von gleicher Konzentration geschaltet ist. Diese Ionen-Ausscheidung geht vor sich in der alkoholischen Lösung, die weniger osmotischen Druck besitzt, wonach die dieser Ausscheidung entgegenwirkende Kraft, die Lösungstension des Metalls, in alkoholischen Lösungen geringer sein muss.

Wiewohl im allgemeinen nur wenig über die Dissociation von Verbindungen in Alkohol bekannt ist, so sind doch einige Körper durch Völlmer[1]) auf ihre Leitfähigkeit darin untersucht worden, und unter diesen befindet sich Silbernitrat. Bei bekannter Dissociation des Silbernitrats in wässrigen und alkoholischen Lösungen von gleicher Stärke scheint es möglich, den relativen Wert der Lösungstension des Silbers in Wasser- und Alkohollösungen aus der zwischen beiden vorhandenen elektromotorischen Kraft zu berechnen. Es sei π_1 die elektromotorische Kraft der alkoholischen Lösung, in die die Silberelektrode eintaucht, dann ist

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \log \frac{p_1}{P_1},$$

worin p_1 der osmotische Druck der alkoholischen Lösung und P_1 die Lösungstension des Silbers in der alkoholischen Lösung ist. Es sei π_2 die elektromotorische Kraft der Wasserlösung, dann ist

$$\pi_2 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \log \frac{p_2}{P_2},$$

worin p_2 der osmotische Druck der wässrigen Lösung von Silbernitrat

[1]) Dissertation. Halle 1892.

und P_2 die Lösungstension des Silbers in wässriger Lösung ist. Die bestimmte elektromotorische Kraft war die Differenz zwischen π_1 und π_2:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \log \frac{p_1}{P_1} - \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \log \frac{p_2}{P_2}.$$

$\frac{R}{\varepsilon_0}$ ist aber $= 0{\cdot}0002$ Volt, $\frac{RT}{\varepsilon_0} = 0{\cdot}058$ Volt, giebt eingesetzt

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{0{\cdot}058}{n_e}\left(\log \frac{p_1}{P_1} - \log \frac{p_2}{P_2}\right).$$

Es ist $n_e =$ der Kationvalenz für Silber $= 1$, wonach

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}058\left(\log \frac{p_1}{P_1} - \log \frac{p_2}{P_2}\right).$$

In der vorstehenden Formel sind alle Werte bekannt, ausser P_1 und P_2, wenn man die von Völlmer gefundene Dissociation des Silbernitrats in Alkohol benutzt. Es wird also der Wert von P_1 auf P_2 bezogen, aus der letzten Formel berechnet, sein

$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\left(\frac{\pi_1 - \pi_2}{0{\cdot}058}\right) + \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Von den innerhalb meiner Untersuchungsgrenzen fallenden Konzentrationen ist die Leitfähigkeit von 0·025 und 0·0025 normal bestimmt worden. Völlmer hat die Molekularleitfähigkeit in Alkohol für diese Konzentrationen gleich 13·63 resp. 24·63 gefunden. Die grösste für Silbernitrat in Alkohol gefundene molekulare Leitfähigkeit war für eine 0·00002445 Konzentration 35·00 und für eine solche von 0·000007733 gleich 35·30, was als ungefähres Maximum für alkoholische Silbernitratlösungen betrachtet werden kann. Der von dem Autor durch Exterpolation gefundene Grenzwert war 35·6. Der von Kohlrausch für Silbernitrat in Wasserlösung gefundene Grenzwert $\mu_\infty = 108{\cdot}0$. Das μ_∞ für dieses und andere Salze in Wasser war im Vergleich mit dem höchsten für Alkohol gefundenen Werte ungefähr 3 mit einem mittleren Werte von 2·93. Betrachtet man beide Grenzwerte als der vollständigen Dissociation entsprechend, so ist die Dissociation der wässerigen Lösungen des Silbernitrats bei den Konzentrationen 0·025 und 0·0025 gleich 0·90 und 0·97, die der alkoholischen gleich 0·38 und 0·69. Substituiert man diese Werte für die ihnen proportionalen osmotischen Drucke in die Gleichung

$$\log \frac{P_1}{P_2} = -\frac{\pi_1 - \pi_2}{0{\cdot}058} + \log \frac{p_1}{p_2},$$

so ergiebt sich $\log \frac{P_1}{P_2} = -2{\cdot}33$ und $-2{\cdot}38$, und $\frac{P_1}{P_2}$ demgemäss gleich

0·021 und 0·024. Es ist also der Lösungsdruck des Silbers in Alkohol zwischen 42 und 48 mal kleiner, als in Wasser. Hierbei ist allerdings vorausgesetzt, dass die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle beider Lösungen null ist. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dies zutrifft (vgl. weiter unten), doch dürfte die erlangte Zahl der Grössenordnung nach richtig sein.

Die Zunahme in der elektromotorischen Kraft der alkoholischen Lösungen von Silbernitrat bei zunehmender Verdünnung gegenüber den wässrigen Lösungen kommt zweifellos auf Rechnung der schnelleren Zunahme der Dissociation in den alkoholischen Lösungen des Salzes für die verwendeten Konzentrationen. Es war wünschenswert die Wirkung eines Wechsels im Anion des Silbersalzes auf die Lösungstension des Metalls in alkoholischen Lösungen des Salzes zu prüfen. Um dies zu bewerkstelligen wurde versucht, die elektromotorische Kraft alkoholischer Lösungen von Silberbenzoat und Silberacetat gegenüber den wässrigen Lösungen von gleicher Konzentration, wie früher unter Benutzung von Silberelektroden, zu messen, es liessen sich indes wegen der geringen Löslichkeit dieser Salze in Äthylalkohol keine befriedigenden Resultate erhalten. Es bleibt sonach diese Frage für alkoholische Lösungen eine völlig offene. Die elektromotorische Kraft zwischen 0·01-norm. Silbernitrat in Wasser und 0·01-norm. Silbernitrat in Äthylalkohol ist ungefähr 0·1190 Volt. Die elektromotorische Kraft zwischen zwei Lösungen von 0·01-norm. Silbernitrat in Wasser oder in Alkohol wäre natürlich null. Es war danach von Interesse, wechselnde Beträge von der Lösung in dem einen Lösungsmittel zu der Lösung in dem anderen zuzusetzen und die elektromotorische Kraft des Gemenges gegenüber der Lösung in dem einen oder dem anderen Lösungsmittel zu messen. Es wurden verschiedene Mengen von 0·01-norm. Wasserlösung zu einer konstanten Menge von 0·01-norm. Alkohollösung hinzugesetzt. Abgesehen von dem geringen Volumwechsel blieben die Gemenge dann 0·01-norm. Es ward dann die elektromotorische Kraft dieser Gemenge gegenüber 0·01-norm. Silbernitratlösung in Wasser bestimmt. Die Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. a ist = dem Betrage an alkoholischer Lösung (10 ccm), w sind die verschiedenen Mengen der den 10 ccm alkoholischer Lösung zugesetzten Wasserlösung, ε ist die gefundene elektromotorische Kraft.

In Fig. 2 sind diese Resultate als Kurve entworfen. Die erste Messung, bei der der grösste Betrag Wasser verwendet wurde, ist zu gunsten eines besseren Massstabes für die Wiedergabe der übrigen Resultate weggelassen worden.

Tabelle II.

a	w	ε
10 ccm	100 ccm	0·0030 Volt
,,	20	0·0179
,,	10	0·0319
,,	5	0·0438
,,	3	0·0605
,,	1	0·0901
,,	0·5	0·0961
,,	0·2	0·1110
,,	0·1	0·1150
,,	0·0	0·1185—0·1199.

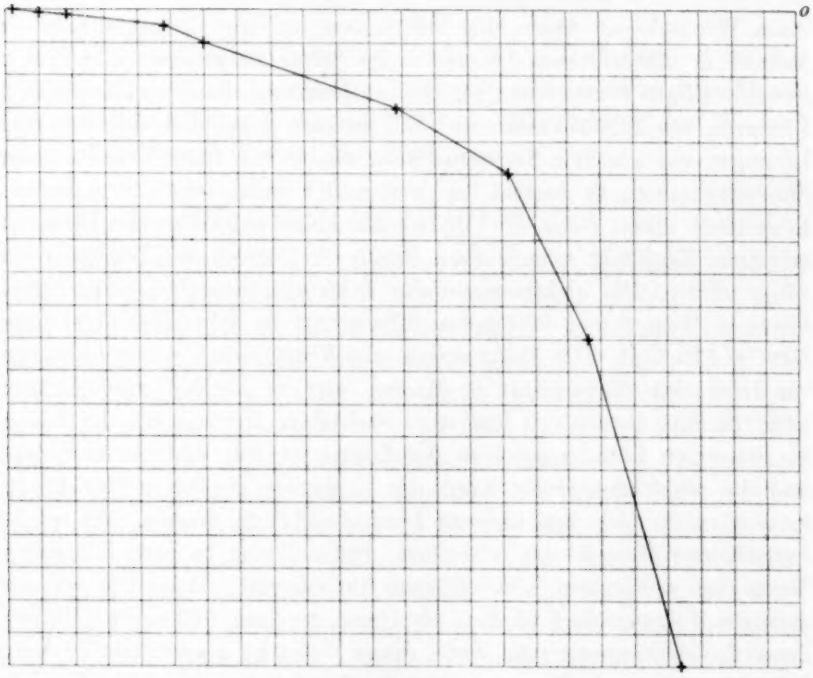


Fig. 2.

Lösungen in Methylalkohol.

Der benutzte Methylalkohol wurde gleich dem Äthylalkohol gereinigt und von Wasser befreit, sowie sein Siedepunkt bestimmt. Die elektromotorische Kraft von Silbernitratlösungen in Methylalkohol gegenüber Wasserlösungen von gleicher Konzentration wurde in allen Punkten wie bei Athylalkohol bestimmt. Nebenstehend sind die Resultate wie bei Athylalkohol tabelliert gegeben.

Tabelle III.

Wasser-Lösungen norm. Konzentration	Methylalkohol-Lösungen norm. Konzentration	Elektromotor. Kraft 1. Reihe	Elektromotor. Kraft 2. Reihe
0·1	0·1	0·0906 Volt	0·0892 Volt
0·05	0·05	0·1000	—
0·01	0·01	0·1131	0·1117
0·005	0·005	0·1180	—
0·001	0·001	0·1230	0·1219

Die methylalkoholischen Lösungen waren ebenfalls positiv gegenüber den Wasserlösungen von gleicher Konzentration im oben gegebenen Betrage. Gleichwohl sind die methylalkoholischen Lösungen gegenüber den wässrigen Lösungen etwas weniger positiv als die äthylalkoholischen, wie sich bei Vergleich der Werte für die elektromotorische Kraft in der obigen Tabelle mit den entsprechenden Werten in Tabelle I ergiebt. Dies stand gemäss der Zusammensetzung der beiden Alkohole mit Bezug auf Wasser zu erwarten. Sobald sich erwiesen hatte, dass die äthylalkoholischen Lösungen gegenüber den wässrigen Lösungen eine grössere elektromotorische Kraft gaben als die entsprechenden methylalkoholischen Lösungen, wurde vermutet, dass die äthylalkoholischen Lösungen auch positiv gegenüber den methylalkoholischen von gleicher Konzentration sein würden. Diese Vermutung bestätigte sich jedoch nicht. Für die benutzten Konzentrationen war das methylalkoholische Silbernitrat stets positiv gegenüber dem äthylalkoholischen, und dies in dem nachstehend gegebenen Betrage.

Tabelle IV.

Äthylalkohol-Lösung norm. Konzentration	Methylalkohol-Lösung norm. Konzentration	Elektromotor. Kraft Methylalkohol positiv
0·1	0·1	0·0058 Volt
0·05	0·05	0·0093
0·01	0·01	0·0098
0·005	0·005	0·0058
0·001	0·001	0·0097

Es scheint dies eine elektromotorische Kraft beim Kontakt zwischen den wässrigen und den alkoholischen Lösungen anzuzeigen, sowie dass diese verschieden ist für den Kontakt zwischen wässrigen und methylalkoholischen und zwischen wässrigen und äthylalkoholischen Lösungen. Es scheint möglich, die elektromotorische Kraft beim Kontakt zwischen irgend welchen zwei verschiedenen Konzentrationen desselben Elektrolyten in demselben Lösungsmittel zu berechnen, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und Kations in diesem Lösungsmittel

bekannt sind, sowie die Dissociation für die bei den Verdünnungen. Hier haben wir es aber mit zwei Lösungsmitteln zu thun, und die Berechnung der elektromotorischen Kraft beim Kontakt ist wahrscheinlich günstigen Falls nur eine annähernde.

Die von Ostwald[1]) aus Nernsts[2]) Arbeit abgeleitete Formel für die elektromotorische Kraft beim Kontakt zweier verschiedenen Lösungskonzentrationen desselben Elektrolyten ist

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} \frac{RT}{\varepsilon_0} \log \frac{p_1}{p_2}$$

$$= \frac{u - v}{u + v} 0{\cdot}0002 \log \frac{p_1}{p_2}$$

in der π = der elektromotorischen Kraft ist, u = der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v = der Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, p_1 = dem osmotischen Drucke der Ionen in der konzentrierteren Lösung und p_2 = dem osmotischen Drucke der Ionen in der verdünnteren. Wenn die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in alkoholischen Lösungen dieselbe wäre wie in wässrigen, so wäre die elektromotorische Kraft π beim Kontakt für 0·025-norm. Silbernitrat ungefähr 0·002 Volt. Ein anderer Ausdruck $u_1 v_1$ für die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations resp. Anions in den alkoholischen Lösungen kann in die obige Formel eingesetzt werden, sobald diese genauer bestimmt sein werden; es würde aber dann der gefundene Wert wahrscheinlich zu klein sein, um die Differenz in der elektromotorischen Kraft zwischen äthylalkoholischen und methylalkoholischen Lösungen von Silbernitrat sowohl gegenüber Wasserlösungen als direkt gegeneinander gemessen erklärlich zu machen. Den Resultaten nach scheint die Lösungstension des Silbers in methylalkoholischen wie äthylalkoholischen Lösungen von Silbernitrat kleiner zu sein als in wässrigen Lösungen. Da aber bis jetzt wenig über die Dissociation von Salzen in Methylalkohol bekannt ist, so lässt sich der Wert der Lösungstension gegenwärtig nicht berechnen.

Lösungen von Silbernitrat in Aceton.

Silbernitrat wurde in Aceton gelöst, das gereinigt und seinem Siedepunkt nach bestimmt worden war. Wie bei den Methyl- und Äthyl-

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 844.
[2]) Diese Zeitschr. 4, 129.

alkohollösungen wurde eine Normallösung bereitet und aus dieser die verdünnteren Lösungen gewonnen. Ein paar Messungen wurden von Acetonlösungen gegen Wasserlösungen gleicher Konzentration ausgeführt.

Tabelle V.

Wasser-Lösungen norm. Konzentration	Aceton-Lösungen norm. Konzentration	Elektromotor. Kraft 1. Reihe	Elektromotor. Kraft 2. Reihe
0·01	0·01	0·1521 Volt	0·1512 Volt
0·005	0·005	0·1692	—
0·001	0·001	0·1814	0·1829

Die Acetonlösungen waren stets positiv bis zu dem angegebenen Betrage. Da die Dissociation des Silbernitrats in Aceton nicht bekannt ist, ist es gegenwärtig nicht möglich, die Lösungstension des Silbers in Acetonlösungen von Silbernitrat zu berechnen. Der Gedankengang gelegentlich der äthylalkoholischen Lösungen aber würde zu dem Schlusse leiten, dass die Lösungstension in Acetonlösungen ebenfalls geringer ist als in Wasserlösungen. Ebenso wie bei Äthyl- und Methylalkohol nimmt die elektromotorische Kraft hier mit zunehmender Verdünnung zu, aber etwas rascher bei Aceton als bei den Alkoholen. Dies bedeutet wahrscheinlich, dass die Dissociation des Salzes in Aceton gegenüber den Wasserlösungen für diese Konzentration ein wenig schneller zunimmt als die Dissociation des Salzes in den Alkoholen.

Ich versuchte gleichfalls eine Reihe Messungen der elektromotorischen Kraft von alkoholischen gegenüber Wasserlösungen von Zinkchlorid auszuführen. Herr Campetti beschreibt solche Messungen. Ich probierte verschiedene Arten von Zinkelektroden, amalgamiertes, poliertes und mit elektrolytisch niedergeschlagenem Zink bedecktes Zink. Die Resultate, die ich für $^1/_{10}$ Normallösungen in den zwei Lösungsmitteln Wasser und Alkohol erhielt, variierten von 0·15—0·25 Volt. Aber die alkoholischen Lösungen waren stets positiv gegenüber den wässrigen. Elektroden, die bei Einführung in die Wasser- resp. Alkohollösungen konstant waren, waren nach kurzem Stehen darin nicht länger untereinander konstant. Ein weisser Niederschlag wurde häufig in geringer Menge in der alkoholischen Lösung beobachtet, wenn sie einige Zeit lang mit der Zinkelektrode in Berührung gestanden hatte, ein Anzeichen einer zwischen Lösung und Elektrode eingetretenen Reaktion. Die elektromotorische Kraft wechselte häufig sehr beträchtlich, wenn die beiden Lösungen einige Zeit in Kontakt mit den Elektroden belassen wurden. Die Untersuchung soll auf andere Metalle ausgedehnt werden.

Als Moment von besonderem Interesse hat sich im Zusammenhange der vorliegenden Untersuchung ergeben, dass die Lösungstension des Silbers keine Konstante für alle Lösungsmittel seiner Salze ist, sondern von der Natur des Lösungsmittels abhängt, in dem die Salze gelöst sind. Das Gleiche wird sich wahrscheinlich auch bei den übrigen Metallen bestätigt finden.

Schliesslich wünsche ich Herrn Prof. Ostwald meines aufrichtigen Dankes für seine stete sehr wertvolle Teilnahme an der vorliegenden, in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung zu versichern.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium, März 1894.

Über die Beziehung zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur.

Von

T. E. Thorpe,

D. Sc., F. R. S. and J. W. Rodger, Assoc. R. C. S.

(Auszug)[1].

Der Zweck dieser Abhandlung ist, Licht zu verbreiten über die Beziehungen zwischen der inneren Reibung homogener Flüssigkeiten und ihrer chemischen Natur. Sie zerfällt in drei Teile.

Teil I enthält eine Gesamtübersicht der zur Aufklärung dieser Frage schon ausgeführten Versuche, insbesondere der Arbeiten von Poiseuille, Graham, Rellstab, Guerout, Pribram und Handl und Gartenmeister. Wiewohl aus den Forschungen dieser Physiker hervorgeht, dass Beziehungen der oben erwähnten Art vorhanden sind, so muss doch gesagt werden, dass die Versuche nicht sehr zweckmässig angestellt worden sind, hauptsächlich, weil die Bedingungen, unter denen allein wirklich vergleichbare Ergebnisse erhalten werden können, ausser acht geblieben sind.

So wird man z. B. vergeblich irgendwelche stöchiometrische Beziehungen erwarten, wenn man Beobachtungen miteinander vergleicht, die bei einer und derselben Temperatur ausgeführt sind. Thatsächlich ist nichts quantitatives über den Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung bekannt.

Aus der Zeit, die eine Flüssigkeit braucht, um durch eine kapillare Röhre unter bestimmten weiterhin ausführlich dargelegten Bedingungen zu fliessen, kann ein Massstab für die innere Reibung der Flüssigkeit gewonnen werden.

Ein Apparat wurde nun so hergerichtet, dass er die Bestimmung der innern Reibung in absolutem Mass und zwar für Temperaturen von 0° bis zum gewöhnlichen Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit

---

[1]) Nach einem vom Verf. eingesandten Abzug aus den Proc. of the Royal Society, 22. Febr. 1894, übersetzt von M. Le Blanc.

gestattete. Anstatt, wie es gewöhnlich geschieht, relative Ausflusszeiten im gleichen Apparat unter denselben äussern Druck- und Temperaturverhältnissen zu bestimmen und sie mit mehr oder weniger Recht als Massstab für eine einzelne physikalische Grösse, d. h. die Reibung zu benutzen, konnte auf diese Weise die physikalische Grösse selbst gemessen werden unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflüsse, von denen man weiss, dass sie den Wert jener ändern. Die so erhaltenen physikalischen Grössen konnten dann vom Gesichtspunkte des Chemikers aus behandelt, und der Vergleich konnte auf dieselbe Art wie bei andern physikalischen Grössen ausgeführt werden.

Zahlreiche Einzelheiten über die Dimensionen des Apparates und die Arten sie zu bestimmen, sowie über die Methoden, die Beobachtungen zusammenzufassen, sind in der Abhandlung mitgeteilt.

Die an den direkt erhaltenen Resultaten angebrachten Verbesserungen sind ferner besprochen.

Die Frage nach dem mathematischen Ausdruck der Beziehung zwischen der inneren Reibung der Flüssigkeiten und der Temperatur ist in Betracht gezogen und Gründe sind dafür angegeben worden, weswegen die Slottesche Formel

$$\eta = \frac{c}{(1 + bt)^n}$$

den Vorzug verdient. η ist hier der Reibungskoëffizient in Dynen pr. cm^2 und c, b und n sind von der Natur des Stoffes abhängige Konstanten.

Unter dem Gesichtspunkt, die in dem historischen Teil dieser Abhandlung breit dargelegten Schlüsse zu prüfen und insbesondere dem Einfluss der Homologie, Substitution, des Isomerismus und, allgemein gesprochen, des Wechsels in der chemischen Zusammensetzung und Konstitution der Stoffe auf die innere Reibung nachzuspüren, wurde ein Abriss hergestellt, der die Bestimmung der inneren Reibung von 70 verschiedenen Flüssigkeiten in absolutem Masse bei allen Temperaturen zwischen 0° (falls die Flüssigkeit bei dieser Temperatur nicht erstarrte) und ihren Siedetemperaturen umfasste.

Teil II dieser Schrift beschäftigt sich mit der Darstellung und der Reinigung der verschiedenen Flüssigkeiten; er enthält die Einzelheiten über die Messungen der Reibungskoëffizienten zusammen mit den erforderlichen Angaben, um die Beziehung der Reibungskoëffizienten zur Temperatur vermittelst der Slotteschen Formel auszudrücken; ausserdem sind Tabellen gegeben, die die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten nachweisen.

In Teil III werden die Ergebnisse besprochen. Zuerst sind die Faktoren mitgeteilt, von denen die Reibungsgrössen allem Anschein nach abhängen, und es ist auf den Einfluss möglicher Molekularaggregation, wie sie die Beobachtungen von Dampfdichten, Siedepunkten, kritischen Dichten und speziell die Messungen der Oberflächenenergie anzeigen, die 1886 von Eötvös und neuerdings von Ramsay und Shields gemacht worden sind, acht gegeben worden.

Sodann sind die Schlüsse hervorgehoben, die man aus der graphischen Darstellung der Resultate, die die Änderungen der Reibungskoëffizienten mit der Temperatur zeigen, ziehen kann.

Für Flüssigkeiten, die wahrscheinlich einfache Molekeln enthalten oder für die nur geringe Anzeichen von Molekularassociationen bei irgend einer Temperatur vorliegen, kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. In homologen Reihen ist der Reibungskoëffizient um so grösser, je höher das Molekulargewicht.

2. Eine Isoverbindung hat stets einen geringeren Reibungskoëffizienten als die entsprechende normale Verbindung.

3. Eine Allylverbindung hat im allgemeinen einen Koëffizienten, der grösser ist als der der entsprechenden Isopropyl-, aber kleiner als der der normalen Propylverbindung.

4. Ersatz von Wasserstoff durch Halogen erhöht den Reibungskoëffizienten um einen Betrag, der mit der Grösse des Halogenatomgewichts wächst; wiederholter Ersatz von Wasserstoff durch Chlor in derselben Molekel bringt verschiedenes Wachstum des Reibungskoëffizienten hervor.

5. In einzelnen Fällen, so bei den Dichloräthanen, übt die Substitution einen auffallenden Einfluss auf die innere Reibung aus, und bei den Dibromiden und dem Benzol kann er so gross sein, dass die Verbindung mit höherem Molekulargewicht geringere Reibung besitzt.

6. Gewisse Flüssigkeiten, die wahrscheinlich Molekularkomplexe enthalten, gehorchen nicht obigen Regeln. Ameisensäure und Essigsäure bilden Ausnahmen zu Regel 1; die Alkohole bei einigen, aber nicht bei allen Temperaturen zu Regel 2, bei keiner Temperatur fügen sie sich Regel 3.

7. Flüssigkeiten mit Molekularkomplexen haben in der Regel grosse Werte von $\frac{d\eta}{dt}$.

8. Bei beiden Klassen von Flüssigkeiten weicht mitunter das Verhalten der Anfangsglieder homologer Reihen, so von Ameisensäure und von Benzol, von dem der höheren ab.

In Bezug auf den Einfluss der Temperatur auf die Reibung hat sich ergeben, dass die besten Ergebnisse mit Slottes Formel dort erhalten sind, wo die Kurve sich nur wenig mit der Temperatur neigt. Nach der Art, wie die Werte der Konstanten a und b abgeleitet sind, kann erwartet werden, dass ihre Grössen in einer einfachen Beziehung zur chemischen Natur stehn. Mit Ausnahme gewisser Flüssigkeiten, so von Wasser und von Alkoholen, die durch grosse Temperaturkoëffizienten gekennzeichnet sind, und bei denen man daher Grund zur Annahme von Molekularaggregaten hat, giebt die Formel

$$\eta = \frac{c}{1 + \beta t + \gamma t^2},$$

die aus Slottes Ausdruck durch Vernachlässigung der Glieder des Nenners mit höheren Potenzen als t^2 erhalten ist, eine vollkommene Übereinstimmung mit den erhaltenen Resultaten; die Grössen β und γ dieser Formel stehen in bestimmter Beziehung zur chemischen Natur der Substanzen.

Um quantitative Beziehungen zwischen Reibung und chemischer Natur zu bekommen und eine Gruppe von Stoffen mit anderen zu vergleichen, ist es notwendig, besondere Temperaturen festzusetzen, bei welchen die Flüssigkeiten als unter vergleichbaren Bedingungen in Bezug auf die innere Reibung befindlich angesehen werden können, und die Werte für die Reibung bei diesen Temperaturen zu vergleichen.

Die erste vergleichbare Temperatur, die sich von selbst ergab, war der Siedepunkt.

Eine zweite vergleichbare Temperatur wurde gewonnen durch Berechnung der Werte der korrespondierenden Temperaturen nach der Methode von van der Waals, soweit Daten dafür zu erlangen waren.

Als dritte Grundlage für den Vergleich wurden Temperaturen von gleicher Neigung benutzt, d. h. Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeit der Änderung der Reibungskoëffizienten für alle Flüssigkeiten dieselbe war.

Bei jeder der verschiedenen Vergleichsbedingungen wurden die experimentellen Ergebnisse auf gleiche Weise ausgedrückt, um den Zusammenhang zwischen Reibungskonstanten und chemischer Natur der Stoffe klarzulegen. Die Flüssigkeiten wurden derart geordnet, dass chemisch nahe stehende Stoffe eine Gruppe bilden, und Tabellen aufgestellt, welche die Werte dreier verschiedener aus den Reibungsmessungen abgeleiteten Grössen zeigen:

1. Werte der Reibungskoëffizienten (η).

2. Werte von $\eta \times$ der molekularen Oberfläche, d. i. molekularer Reibung.

3. Werte von $\eta \times$ dem Molekularvolum, d. i. molekularer Reibungsarbeit.

Der Koëffizient η ist die Kraft in Dynen, welche auf die Einheit einer Flüssigkeitsoberfläche ausgeübt werden muss, um ihr parallel zu einer anderen in der Entfernung 1 befindlichen Oberfläche die Geschwindigkeit 1 zu erteilen. Es scheint, dass Beziehungen zwischen Reibung und chemischer Natur am klarsten zum Vorschein kommen, wenn man anstatt Flächeneinheiten solche Flächen wählt, in denen die gleiche Anzahl von Molekeln angenommen werden können. Die molekulare Reibung ist proportional der Kraft, die auf eine Flüssigkeitsmolekel ausgeübt werden muss, um ihr unter den oben gegebenen Bedingungen die Geschwindigkeit 1 zu erteilen. In den gewählten Einheiten ist es die Kraft in Dynen, ausgeübt auf die molekulare Fläche in Quadratcentimetern unter den gegebenen Bedingungen. Die molekulare Reibungsarbeit muss als proportional der Arbeit erachtet werden, die man zur Bewegung einer Molekel um die mittlere molekulare Entfernung unter den gegebenen Bedingungen aufwenden muss. In den gewöhnlichen Einheiten ist dies die Arbeit in Ergs, die erforderlich ist, um eine der molekularen Fläche gleiche Oberfläche in cm^2 um die molekulare Länge in cm zu bewegen.

Beim Vergleich der Reibungskoëffizienten beim Siedepunkt ist gefunden:

1. Steigt man in homologen Reihen auf, so bleibt in wenigen Fällen der Reibungskoëffizient derselbe, in der Mehrzahl der Reihen nimmt er ab. In einigen Reihen wächst er, bei den Alkoholen schwanken die Koëffizienten unregelmässig mit dem Ansteigen der Reihen.

2. Von einander entsprechenden Verbindungen haben im allgemeinen die mit dem höchsten Molekulargewicht auch den höchsten Koëffizienten (die aliphatischen Säuren und in noch höherem Grade die Alkohole stimmen nicht mit dieser Regel).

3. Normalpropylverbindungen haben in der Regel ein wenig höhere Werte als Allylverbindungen; bei den Alkoholen haben sie viel höhere Werte.

4. Die Wirkung des Molekulargewichts kann in einzelnen Fällen durch den Einfluss der Konstitution oder Molekularaggregation überwogen werden.

5. Die Anfangsglieder homologer Reihen zeigen oftmals die Regelmässigkeit der höheren Glieder nicht.

6. Eine Isoverbindung hat im allgemeinen einen grösseren Koëffizienten als eine normale Verbindung; die grössten Differenzen zeigen die Alkohole.

7. Bei anderen metameren Substanzen beeinflusst die Art der Atomverkettung und die Symmetrie der Molekel die Grösse der Koëffizienten; bei den aromatischen Verbindungen scheint die Ortho-Stellung stärker auf den Koëffizienten zu wirken als die Meta- oder Para-Stellung. Aceton und Äther haben nicht halb so grosse Werte als die isomeren Alkohole.

8. Einer der auffallendsten so gefundenen Punkte ist das merkwürdige Verhalten der Alkohole und bis zum gewissen Grade der Säuren, im Gegensatz zu den anderen Flüssigkeiten.

Vergleiche der molekularen Reibung beim Siedepunkt zeigen:

1. Dass ausgenommen bei den Alkoholen, Dibromiden und den Anfangsgliedern homologer Reihen ein Wachstum um CH_2 in der chemischen Zusammensetzung einem Anwachsen der molekularen Reibung entspricht.

2. Mit obigen Ausnahmen hat auch die höhere molekulare Verbindung die höhere molekulare Reibung: die Differenzen in der molekularen Reibung zwischen entsprechenden Gliedern in Wechselbeziehung stehender Reihen sind schön konstant.

3. Die in anderen Tabellen hervortretenden Beziehungen sind wesentlich der gleichen Art wie die der Reibungskoëffizienten.

Die grössten Abweichungen und ein sonderbares Verhalten zeigen, wie schon erwähnt, die Alkohole, Säuren, Propylendibromid, Äthylendichlorid etc.

Um Aufschluss zu bekommen, wie die molekulare Reibung beim Siedepunkt quantitativ mit der chemischen Natur verknüpft ist, sind Versuche angestellt worden, den wahrscheinlichen partiellen Einfluss der Atome auf die molekulare Reibung zu berechnen. Ferner sind die Werte der Isostellung, der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome und der Ringbildung bestimmt. Die so erhaltenen Werte stehen in folgender Tabelle:

Fundamentale Reibungskonstanten
(molekulare Reibung beim Siedepunkt, in Dynen $\times 10^4$).

Wasserstoff	80
Kohlenstoff	98
Hydroxylsauerstoff $C—O—H$	196
Äthersauerstoff $C—O—C$	35
Karbonylsauerstoff $C=O$	248

Schwefel $C—S—C$	155
Chlor	284
Brom (in Monobromiden)	420
Brom (in Dibromiden)	479
Jod	520
Isogruppe	15
Doppelbindung	113
Ringschliessung	610.

In Bezug auf die Bedeutung der fundamentalen Reibungskonstanten im allgemeinen darf an folgende Punkte erinnert werden. Die molekulare Reibung kann als ein Mass der zwischen den Molekeln ins Spiel kommenden anziehenden Kräfte, d. h. der intermolekularen Anziehung genommen werden. Aus der Thatsache, dass ein Wachstum von CH_2 in der chemischen Zusammensetzung oder der Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod eine bestimmte Änderung in der Reibung hervorbringt, geht klar hervor, dass die intermolekulare Anziehung wirklich eine Eigenschaft der die Molekel bildenden Atome ist. Aber neben der Änderung im Molekulargewicht beeinflusst auch die Art der Atomgruppierung die Grösse der Reibung. Die Beobachtungen zeigen, dass die Isoverbindungen Werte haben, die verschieden sind von denen der isomeren normalen Verbindungen; und die Ringverbindungen haben nicht die Werte, die man nach dem Studium der Verbindungen mit gerader Kette erwarten sollte. Verbindungen mit Hydroxylsauerstoff geben Reibungswerte, die weit von den den Karbonylsauerstoff enthaltenden Verbindungen abweichen. Dieselben Atome müssen also je nach ihrer Bindung verschiedene Wirkung ausüben. Dass die Wirkungen aller Atome in der Molekel durch Änderung in der Bindungsart nicht beeinflusst werden, zeigt die Thatsache, dass der Einfluss von CH_2, von Jod, Brom, Chlor in normalen und in Isoverbindungen gleich ist.

Bei dem heutigen Stand der Frage ist es unmöglich zu sagen, welche Atome im besondern durch Bindungswechsel betroffen werden. Die bei der Ableitung der fundamentalen Konstanten befolgte Methode besteht darin, dass gewisse Atome unter allen Umständen den gleichen Wert behalten, während der Wechsel in den Werten jener Atome, die vom Bindungswechsel berührt werden, wenn möglich entweder durch eine neue Konstante ausgedrückt wird — der Wert einer Isoverbindung, einer Doppelbindung etc. — oder dadurch, dass einem bestimmten Atom ein neuer Wert zuerteilt wird, z. B. Karbonylsauerstoff, Hydroxylsauerstoff. In einigen Fällen führt diese Rechnungsart zu dem Resultat, dass einem bestimmten Atom ein negativer Wert zugeschrieben werden muss.

Bei der Ableitung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte z. B. ist davon ausgegangen worden, dass in einer CH_2-Gruppe und in der Molekel der Paraffine jedes Kohlenstoff- und jedes Wasserstoffatom in gleicher Weise wirkt. Obige Thatsachen und der sich aus ihnen ergebende Schluss zeigen, dass dies nicht der Fall ist, und dass, wiewohl der absolute, durch jedes Atom auf die Reibung ausgeübte Einfluss positiv ist, die fundamentale Konstante eines Atoms negativ sein kann; dies mag eine konstitutive Wirkung bedeuten, die nicht auf einen besonderen Teil der Molekel beschränkt werden kann. Nach diesen Überlegungen sind die fundamentalen Konstanten als empirisch bestimmte Grössen zu betrachten, die nur anzeigen sollen, wie weit die beobachteten Resultate als die Summe von Einzelwerten dargestellt werden können, die für alle Stoffe gleich sind. Sie haben keine Beziehung zu dem möglichen Verhalten der Elemente im freien Zustande; sie zeigen einfach, wie weit bestimmte Wechsel in der chemischen Natur und bestimmte Reibungsänderungen einander entsprechen.

Sodann sind Tabellen gegeben, die die Übereinstimmung zwischen der beobachteten molekularen Reibung und der vermittelst jener Konstanten berechneten ersichtlich machen. Bei 45 Flüssigkeiten überschritt der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werten selten 5 %. Bei den isomeren Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind die Differenzen zum Teil den konstitutiven Einflüssen zuzuschreiben, die gegenwärtig als nicht in den berechneten Werten enthalten angesehen werden müssen.

In einer zweiten Tabelle sind jene Stoffe verzeichnet, die Abweichungen über 5 % geben. Allgemein sind dies ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Polyhalogenverbindungen, Ameisensäure und Essigsäure, Benzol, Wasser, die Alkohole.

Ähnliche fundamentale Konstanten für die molekulare Reibungsarbeit beim Siedepunkt sind ebenfalls berechnet worden. Es sind folgende:

Fundamentale Reibungskonstanten
(molekulare Reibungsarbeit beim Siedepunkt in Erg $\times 10^3$).

Wasserstoff	−1·5
Kohlenstoff	50
Hydroxylsauerstoff $C—O—H$	102
Äthersauerstoff $C—O—C$	27
Karbonylsauerstoff $C=O$	41
Schwefel $C—S—C$	99
Chlor	109
Brom (in Monobromiden)	176
Brom (in Dibromiden)	212
Jod	233

Isogruppe	5
Doppelbindung	31
Ringschliessung	60

Auch Tabellen, die einen Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Werten aufweisen, sind gegeben, ferner sind wie bei der molekularen Reibung die Stoffe in zwei Gruppen geteilt, je nachdem der Unterschied mehr oder weniger als 5 % beträgt.

Übersieht man insgesamt die beim Siedepunkt angestellten Vergleiche, so wird es klar, dass für die Mehrheit der untersuchten Stoffe — die Paraffine und ihre Monohalogenderivate, die Sulfide, die Ketone, die Oxyde und die meisten Säuren und aromatischen Kohlenwasserstoffe — die molekulare Reibung und molekulare Reibungsarbeit quantitativ mit der chemischen Natur verknüpft sind. Die übrigen Stoffe — ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Di- und Polyhalogenverbindungen, Ameisensäure, Benzol, Wasser und die Alkohole — verhalten sich unregelmässig.

Was nun den Vergleich der Reibungsgrössen bei korrespondierenden Temperaturen anlangt, so ist gefunden, dass, wiewohl die kritischen Daten zu ungenügend sind, um ein besonderes Gewicht auf die so gewonnenen Beziehungen legen zu können, diese Beziehungen ähnlich, ja sogar weniger bestimmt sind als die beim Siedepunkt erhaltenen. Für eine Eigenschaft wie die Reibung, die sich so schnell mit der Temperatur ändert, bietet die korrespondierende Temperatur keine bessere Vergleichsbedingung als die Siedetemperatur.

Stellte man die Reibungskurven jener Stoffe, die die besten physikalisch-chemischen Beziehungen beim Siedepunkt gewähren, nebeneinander, so sah man sofort, dass der allgemeine Charakter der Kurven gegen den Siedepunkt hin praktisch gleich wurde. Wenn Tangenten an die Kurven in Punkten, die den Siedepunkten der Flüssigkeiten entsprachen, gelegt wurden, so waren die Neigungen der Tangenten gegen die Axe, d. h. die Neigungen der Kurven nur wenig verschieden. Andererseits hatten die Kurven für solche Flüssigkeiten wie die Alkohole, oder die Anfangsglieder homologer Reihen, die nur geringe Anzeichen physikalisch-chemischer Beziehungen zeigten, stets verschiedene Neigung; die Neigungen der an den Siedepunkt gezogenen Tangenten waren merklich verschieden von jenen der Mehrzahl der Stoffe. Es erschien nun wahrscheinlich, dass die Abweichungen in Verbindung standen mit diesem Unterschiede in den Neigungen, und dass, wenn die Vergleichstemperatur so gewählt würde, dass diese Unterschiede verschwänden, auch bessere Beziehungen erhalten werden müssten. Dieser Gedanke führte zur Wahl von Temperaturen gleicher Neigung als Vergleichstemperaturen, und in

der That kann, ganz abgesehen von obigen Überlegungen, die sich nur auf den besonderen Fall der inneren Reibung beziehen, vom theoretischen Gesichtspunkte aus viel zu gunsten solcher Vergleichstemperaturen bei allen physikalisch-chemischen Messungen gesagt werden.

Erstens ist bei der Temperatur gleicher Neigung die Wirkung der Temperatur auf die untersuchte Eigenschaft für die verschiedenen Stoffe dieselbe. Bei der Reibung z. B. ist dn/dt oder die Geschwindigkeit, mit der sich die Reibung mit der Temperatur ändert, für alle Flüssigkeiten gleich, und diese Gleichheit kann als genügende Rechtfertigung für die Annahme dienen, dass bei Temperaturen gleicher Neigung die Stoffe in Bezug auf die Reibung in vergleichbaren Zuständen sind.

Als weiteren Beweisgrund zu gunsten einer solchen Art der Behandlung kann angeführt werden, dass die vergleichbaren Temperaturen vermittelst des Studiums der Temperaturwirkung auf die gerade untersuchte Eigenschaft gewählt worden sind. Der Haupteinwand, der gegen den Siedepunkt als Vergleichstemperatur gemacht werden kann, selbst wenn man wie bei der Dichte verhältnismässig bestimmte stöchiometrische Beziehungen bekommt, ist, dass diese Beziehungen nicht allgemein zu sein brauchen. Wenn aber vergleichbare Temperaturen gewählt sind, wie bei der Neigung durch ein Studium der betrachteten Eigenschaft, so kann die Allgemeinheit der erhaltenen Beziehungen ohne die Untersuchung anderer Eigenschaften der Stoffe dargethan werden.

Deswegen wurden Vergleiche bei Temperaturen angestellt, bei denen $d\eta/dt$ für die verschiedenen Flüssigkeiten gleich ist. Graphisch können diese Temperaturen als die Punkte auf den Reibungskurven bezeichnet werden, an denen die Tangenten gegen die Koordinatenaxen gleich geneigt sind. Es sind dies also jene Temperaturen, bei denen die Temperatur den gleichen Einfluss auf die Reibung hat, und sie mögen kurz Temperaturen von gleicher Neigung genannt werden. Die Temperaturen wurden vermittelst der Slotteschen Formel erhalten.

Aus dem Charakter der Kurven ging (wie angedeutet) hervor, dass nicht alle Flüssigkeiten bei irgend einer beliebigen Neigung der Kurve verglichen werden konnten, weil der Temperatureinfluss auf die Neigung so sehr von Stoff zu Stoff wechselte. In einigen Fällen — bei allen Alkoholen z. B. — war die Neigung am oberen Ende der Kurve beträchtlich stärker als am unteren der Kurven, die einigen weniger zähen Flüssigkeiten zugehörten. Deshalb wurde nun eine Neigung ausgewählt, bei der möglichst viele Flüssigkeiten verglichen werden konnten. Sodann wurde eine andere Neigung ausfindig gemacht, bei der die noch übrigen Flüssigkeiten mit möglichst vielen von jenen ersten Flüssigkeiten ver-

glichen werden konnten. Da sich ferner ergab, dass die Beziehungen zwischen den Reibungsgrössen der Flüssigkeiten, die bei beiden Neigungen verglichen werden konnten, bei jeder beliebigen Neigung gleich blieben, so konnten allgemeine Schlüsse in Bezug auf das Verhalten aller Flüssigkeiten gezogen werden. Es sind dies folgende:

1. Temperaturen gleicher Neigung bezwecken bestimmtere Beziehungen zwischen den Werten der Reibungskoëffizienten und der chemischen Natur der Stoffe zu offenbaren, als beim Siedepunkt erhalten werden.

2. Bei allen homologen Reihen, mit Ausnahme von denen der Alkohole, Säuren und Dichloride, ist die Wirkung von CH_2 auf den Wert des Koëffizienten positiv und nimmt mit dem Ansteigen der Reihe ab.

3. Von entsprechenden Verbindungen hat die mit dem höheren Molekulargewicht den höheren Koëffizienten.

4. Propylverbindungen haben ein wenig grössere Koëffizienten als die entsprechenden Allylverbindungen.

5. Eine Isoverbindung hat stets einen grösseren Koëffizienten als eine normale Verbindung.

6. Bei anderen Isomeren beeinflusst die Molekularstruktur und die Atomverkettung die Grössen der Koëffizienten. Ähnliche Konstitutionseinflüsse machen sich auch bemerkbar beim Vergleich der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, und der verschiedenen Wirkungen, die durch aufeinander folgenden Ersatz von Wasserstoff durch Halogen hervorgebracht werden.

7. Die Alkohole und bis zum gewissen Grade die Säuren geben auch jetzt noch Resultate, die sich von denen der anderen Stoffe unterscheiden.

In Bezug auf die molekulare Reibung bei gleicher Neigung können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Für die grosse Mehrzahl der Stoffe kann die molekulare Reibung bei gleicher Neigung aus fundamentalen Konstanten berechnet werden, die sich nicht nur auf die Teilwirkung der die Molekel zusammensetzenden Atome, sondern auch auf die verschiedene atomistische Anordnung beziehen. Sie sind in nachstehender Tabelle gegeben:

Fundamentale Reibungskonstanten
(molekulare Reibung bei Neigung $0{\cdot}0_4323$, in Dynen $\times 10^4$).

Wasserstoff	44·5
Kohlenstoff	31
Hydroxylsauerstoff	166
Äthersauerstoff	58
Karbonylsauerstoff	198

Schwefel	246
Chlor (in Monochloriden)	256
Chlor (in Dichloriden)	244
Brom (in Monobromiden)	372
Brom (in Dibromiden)	361
Jod	499
Jsogruppe	— 21
Doppelbindung	48
Ringschliessung	244

Die grossen Einflüsse sowohl, die der Ringschliessung der Atome, der Isobindung, der Doppelbindung und der Bindungsänderung des Sauerstoffs in seinen Verbindungen zuerteilt werden können, als auch die geringeren Einflüsse, die von der Anhäufung von Halogenatomen in der Molekel ausgehen, sprechen deutlich für den quantitativen Einfluss der Konstitution.

2. Von den übrigbleibenden Stoffen zeigen die Chlormethane, Tetrachloräthylen, Äthylidenchlorid und Schwefelkohlenstoff Abweichungen von den berechneten Werten, die auf Rechnung von konstitutiven Einflüssen zu setzen sind, die keinen Ausdruck in den fundamentalen Konstanten gefunden haben.

3. Die Alkohole und Wasser stimmen gar nicht mit den berechneten Werten überein. Die Art, in der sich die Abweichungen bei den Alkoholen ändern, zeigt an, dass der störende Faktor in Beziehung zu ihrer chemischen Natur steht.

Die aus der Betrachtung der molekularen Reibungsarbeit bei gleicher Neigung erhaltenen Resultate sind ganz gleichartig den bei der molekularen Reibung besprochenen.

Die fundamentalen Konstanten sind folgende:

Fundamentale Reibungskonstanten
(molekulare Reibungsarbeit bei Neigung $0{\cdot}0_4323$, in Erg $\times 10^8$).

Wasserstoff	— 34
Kohlenstoff	148
Hydroxylsauerstoff $C—O—H$	100
Äthersauerstoff $C—O—C$	43
Karbonylsauerstoff $C=O$	— 19
Schwefel $C—S—C$	144
Chlor (in Monochloriden)	89
Chlor (in Dichloriden)	82
Brom (in Monobromiden)	151
Brom (in Dibromiden)	148
Jod	218
Isogruppe	— 8
Doppelbindung	— 95
Ringschliessung	— 369

Die Stoffe, die von den berechneten Werten Abweichungen zeigen, zerfallen in zwei Klassen. Die Abweichungen der ersten müssen der chemischen Konstitution zugeschrieben werden, um so mehr als ähnliche Störungen auch bei den Grössen anderer physikalischer Eigenschaften, die durch molekulare Association sicherlich nicht beeinflusst werden, entdeckt werden können.

Bei der zweiten Gruppe, wozu die Säuren, Wasser und die Alkohole gehören, rühren die Abweichungen ohne Zweifel von Molekularaggregationen her.

Zunächst wird dann die Frage nach der Allgemeinheit der erhaltenen Ergebnisse erörtert.

Klar ist:

1. Dass in den Temperaturgebieten, über die sich die Beobachtungen erstrecken, die bei einem bestimmten Wert der Neigung erhaltenen Resultate als allgemein gültig für alle Flüssigkeiten betrachtet werden können, ausgenommen für die Alkohole, für die sich die Beziehungen mit Änderung der Neigung ändern. Auch ein allgemeiner Ausdruck für die Verknüpfung des Reibungskoëffizienten mit der Neigung ist gegeben.

2. Ferner ist infolge von Vergleichen von Neigungen, die sich von Flüssigkeit zu Flüssigkeit änderten und nach bestimmten Grundsätzen ausgewählt waren, darauf hingewiesen worden, dass beim gegenwärtigen Stand der Frage gleiche Neigung die angemessenste Vergleichsbedingung für innere Reibung verschiedener Flüssigkeiten ist.

Was nun die Beziehungen zwischen den Grössen bei den vergleichbaren Temperaturen gleicher Neigung anlangt, so ist augenscheinlich:

1. Dass diese sich regelrecht mit der chemischen Natur der Stoffe ändern, ausser bei Benzol und Propyldibromid, die Reibungskurven zeigen, welche im Vergleich zu denen ihrer Homologen anomal sind.

2. Dass die Temperaturbeziehungen ebenfalls als allgemein und unabhängig von dem Wert der Neigung betrachtet werden können, ausgenommen bei den Alkoholen, die in dieser Hinsicht ebenso wie in Hinsicht der Reibung bei gleicher Neigung anomal sind.

Der letzte Teil der Denkschrift beschäftigt sich mit der Erörterung gewisser allgemeiner Schlüsse in Bezug auf physikalisch-chemische Vergleiche und ganz zum Schluss mit anderen möglichen Methoden, die zur Erlangung von Reibungsgrössen und ihrem Vergleich untereinander Anwendung finden könnten.

Referate.

30. Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. Teil V: Untersuchung des Alkoholdampfes bezüglich des Gesetzes von Boyle und Gay-Lussac von Angelo Battelli (R. Acad. d. Sc. di Torino, Serie II, Band 44. 1893). Auf die gleiche Art, wie früher die Eigenschaften der Dämpfe anderer Stoffe (s. Ref. diese Zeitschr. **9**, 763), werden jetzt die des Alkohols untersucht. Die Dampfspannung des Alkohols zeigt sich im ersten Augenblick der Kondensation bei Temperaturen über 50° etwas kleiner, als seine Maximaltension; das Verhältnis der beiden Spannungen wird mit steigender Temperatur geringer. Unterhalb 50° ist es gleich eins.

Die Werte $p'v'$, gültig für den gesättigten Dampf, nehmen bis 140° mit steigender Temperatur zu, sodann vermindern sie sich.

Die Werte pv, gültig für den Gaszustand, nehmen auch beim Alkohol, gleich wie bei den andern untersuchten Stoffen, mit steigender Temperatur zu. Die Konstante der Herwigschen Formel $c = \frac{p'v'}{pv\sqrt{T}}$ wird mit steigender Temperatur zuerst kleiner, erreicht bei 110° ein Minimum und wächst dann.

Die Formel von Clausius

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{mT^{-n} - nT^{\gamma}}{(v+\beta)^2}$$

schliesst sich den experimentellen Ergebnissen gut an.

Die kritischen Daten für Alkohol sind $\tau = 241{\cdot}4°$ C., $\pi = 4735$ ccm *Hg*, $\varphi = 4{\cdot}38$ ccm pro Gramm. *M. Le Blanc.*

---

31. Über die Potentialdifferenz zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen eines und desselben Salzes von Adolfo Campetti (Estr. d. R. Acad. d. Sc. di Torino. Vol. 29. 1893). Zwei cylindrische Gefässe enthielten über einer Schicht von Quecksilber eine alkoholische und eine wässerige Lösung eines und desselben Salzes; durch ein U-Rohr, das mit einer der beiden Lösungen gefüllt war, standen sie miteinander in Verbindung. Vermittelst der Methode der Tropfelektroden, wie sie von Paschen angegeben ist, wurde zuerst der Potentialunterschied zwischen Quecksilber und der einen Lösung bestimmt. Die hierzu nötige Anordnung wurde nun ganz unverändert gelassen, nur die Tropfelektrode in das mit der andern Flüssigkeit gefüllte Gefäss gebracht und jetzt die Potentialdifferenz Quecksilber — erste Flüssigkeit + der an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten vorhandenen Potentialdifferenz gemessen. Die Differenz der beiden Messungen gab dann den gesuchten Wert. Die Genauigkeit erstreckte sich bis auf einige Tausendstel Volt. Zur Untersuchung gelangten Chlorammonium, Chlorlithium, Chlorcalcium, Chlorzink, Chlorkupfer, Chlorkadmium, Jodzink, Jodkadmium. Die alkoholischen Lösungen waren sämtlich $^1/_{10}$-n; wässerige Lösungen wurden stets je drei benutzt: $^1/_1$-, $^1/_{10}$-, $^1/_{100}$-n.

Die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten schwankten zwischen 0·02 und 0·29 Volt. Im allgemeinen ergab sich, dass für alle untersuchten Salze der Potentialunterschied zwischen den alkoholischen und wässerigen Lösungen stets das gleiche Zeichen hat, die alkoholische Lösung ist positiv in Bezug auf die wässerige; ferner wuchs er, ausgenommen bei Chlorkupfer und Jodkadmium, mit der Konzentration der wässerigen Lösung. Rechnungen nach den von Nernst und Planck gegebenen Formeln konnten nicht angestellt werden, da die Überführungszahlen (und auch der Dissociationsgrad!) in alkoholischen Lösungen unbekannt sind. *M. Le Blanc.*

---

32. Eine Erörterung von O. Sule (Ber. 27, 594—595. 1894). Zu dem Referat über eine frühere Arbeit des Verf. (**12**, 687) macht derselbe eine Anzahl von Bemerkungen, durch welche die Existenz von Alkoholaten der Rhamnose wahrscheinlich gemacht wird. Der Ref. hat indessen nicht die mögliche Existenz solcher Verbindungen in Zweifel gezogen, sondern die Anwendung des Siedeapparates zum Nachweis derselben unter den von dem Verf. eingehaltenen Bedingungen. Daran wird auch durch die vorliegende Erörterung nichts geändert. *W. O.*

---

33. Über die Bildung schwimmender Metallblättchen durch Elektrolyse von F. Mylius und O. Fromm (Wied. Ann. **51**, 593—621. 1894). Es wird eine grosse Zahl interessanter Versuche beschrieben, die zu den nachstehenden Ergebnissen geführt haben:

Oxydierbare Metalle, wie Zink, Eisen, Kobalt, Kadmium, Kupfer, Silber. Antimon haben die Fähigkeit, bei der elektrolytischen Abscheidung sich an der Oberfläche ihrer Salzlösungen in Gestalt schwimmender zusammenhängender Blätter auszubreiten.

Die Ausbreitung wird durch zwei Faktoren bedingt, nämlich erstens durch das Vorhandensein einer mit Wasser nicht mischbaren Verunreinigung auf der Oberfläche, und zweitens durch die chemische Wirkung anwesenden Sauerstoffs. Für den letzteren können auch Schwefel und die Halogene eintreten. Für die Ausbreitung der Metalle an der Grenzfläche der beiden Medien ist die Dicke der öligen Schicht ohne wesentliche Bedeutung.

Die Richtung der Grenzfläche übt auf die Erscheinung keinen wesentlichen Einfluss aus; die Ausbreitung erfolgt daher auch, wenn das eine Medium in Gestalt eines Tropfens vorliegt.

Stromleitende Oxyde und Sulfide besitzen die Fähigkeit, sich an der Grenzfläche auszubreiten, so z. B. die niederen Oxydationsstufen des Silbers und des Kadmiums, das Bleisuperoxyd, das Kupfersulfür.

Das Wachstum der schwimmenden Blättchen wird durch die kapillaren Anziehungen beeinflusst, welche die Teile der Flüssigkeit erfahren, an der sich der Niederschlag absetzt.

An den schwimmenden Blättern beobachtet man während des Stromdurchganges häufig eine Spannung, welche bei der Stromunterbrechung aufhört und anscheinend von der Potentialdifferenz abhängig ist, wie die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei seiner Polarisation. *W. O.*

---

34. Löslichkeit metallischer Oxyde in normalen Kaliumsalzen der Weinsäure und anderer organischer Säuren von L. Kahlenberg u. H. W. Hillyer (Amer. chem. Journ. **16**, 94—108. 1894). Wenn Bleioxyd mit neutralem Kaliumtartrat gekocht wird, so nimmt die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaktion an, und es wird etwas mehr, als ein Verbindungsgewicht Bleioxyd auf ein Verbindungsgewicht Tartrat aufgenommen. Der alkalimetrische Gehalt der Lösung entspricht der Hälfte des vorhandenen Kaliums.

Ebenso wie das Kaliumsalz verhalten sich die Salze von Natrium, Lithium und Rubidium; dagegen löst weder Thalliumtartrat, noch Antimonylweinstein Bleioxyd auf. Andere Oxyde, von denen eine grosse Zahl untersucht wurde, zeigten diese Löslichkeit in neutralen Tartraten nicht. Von den neutralen Salzen anderer Säuren zeigten nur die der Zucker- und Schleimsäure eine ähnliche lösende Wirkung; Äpfel-, Citronen- und Milchsäure, bei denen man solche Wirkungen am ehesten hätte erwarten können, zeigten sie nicht. Von der Reaktion der Tartrate unterscheidet sich die der schleim- und zuckersauren Salze darin, dass die letzteren zwei Verbindungsgewichte Bleioxyd statt eines aufnehmen. Die Verfasser schliessen demgemäss, dass die Reaktion nur bei zweibasischen Säuren stattfinde, die paarweise Hydroxylgruppen enthalten; und zwar ist die Zahl der Atome Blei, die aufgenommen werden, gleich der der Paare Hydroxyl.

Was die theoretische Deutung dieser Ergebnisse anlangt, so kommen die Verf. zu keinem bestimmten Schluss. Ob es sich, wie sie vermuten, um eine „Verdrängung" des Kalis handelt, ist schwer auszumachen; die alkalische Reaktion kann ganz wohl von der Bildung eines komplexen bleihaltigen Kations herrühren; dass ein komplexes Ion gebildet wird, in welchem das Blei enthalten ist, unterliegt keinem Zweifel, da das Blei seine gewöhnlichen Reaktionen verloren hat; die Zusammensetzung dieses Ions liesse sich durch passende Messungen wohl ermitteln. *W. O.*

---

35. Über ein Medium, dessen mechanische Eigenschaften auf die von Maxwell für den Elektromagnetismus aufgestellten Gleichungen führen von L. Boltzmann. I. Teil. (Sitzungsber. d. Münchner Akad. **22**, 279—301. 1892.) Der Verf. denkt sich einen feinen, mit Masse und Trägheit, aber nicht mit Gewicht begabten Stoff, welcher der Kürze wegen Äther genannt werden soll; er wird als kontinuierlich und isotrop angesehen und soll die Eigenschaften einer inkompressiblen Flüssigkeit haben. Dazu soll er bei der Bewegung einen der Geschwindigkeit proportionalen Widerstand erfahren, der der Bewegung entgegen gerichtet ist, und dessen Arbeit sich in Wärme verwandelt. Ferner soll bei einer Verdrehung des Äthers ein Drehmoment wirksam werden, welches der Verdrehung proportional und entgegengerichtet ist.

Es werden nun für ein solches Medium die Bewegungsgleichungen, sowie die Werte für die Arbeitsgrössen und die Bewegungsenergie aufgestellt, aus denen sich die Maxwellschen Gleichungen ergeben. Der Verf. bemerkt dazu: „Wie man sieht, basiert die gesamte Beweisführung auf den Ausdrücken für die Energie des Äthers."

Ferner wird gezeigt, dass die gleichen Ausdrücke sich gewinnen lassen, wenn man dem Äther die Eigenschaften eines starren elastischen Körpers beilegt. Freilich muss dabei eine Konstante $= -1$ gesetzt werden, von der man andererseits behaupten kann, dass sie für einen Körper von endlicher Begrenzung nicht

negativ sein kann; die Schwierigkeit wird nach dem Vorgange von William Thomson dadurch überwunden, dass man die Möglichkeit eines unendlich ausgedehnten Körpers mit solcher Konstante annimmt; eine solche Annahme hat natürlich nur eine formale und keine physikalische Bedeutung.

Schliesslich wird darauf hingewiesen, dass der Widerspruch, nach dem dem Äther einmal die Eigenschaften eines flüssigen, das andere Mal die eines festen Körpers beigelegt werden, kein unüberwindlicher ist, da man auch bei festen Körpern für grosse Drucke Flüssigkeitseigenschaften nachgewiesen hat.

Eine Überschlagsrechnung, ob die Annahme eines solchen Mediums nicht auf quantitative Unmöglichkeiten führt, ergiebt allerdings etwas unwahrscheinliche Werte, doch meint der Verf., dass „noch nicht gerade behauptet werden kann, dass die vorliegende mechanische Analogie in quantitativer Beziehung heute auf einen völligen Widerspruch stosse". *W. O.*

---

36. Die Dampfdrucke der Benzolkohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n-6} und von Gemischen aus Benzol und Toluol von C. Mangold (Sitzungsber. Wien. Akad. **102,** Okt. 1893. 34 S.). Mittels eines Apparates, wie er von C. Schmidt (**8,** 628) beschrieben worden ist, hat der Verf. auf dynamischem Wege die Dampfdrucke der genannten Stoffe bestimmt. Die Ergebnisse liessen sich gut durch die Formel von Bertrand

$$p = G\left(\frac{\tau - t}{\tau}\right)^{50}$$

darstellen; die zugehörigen Konstanten sind:

Benzol	$\log G = 7{\cdot}204809$	$t = 63{\cdot}7$
Toluol	7·20292	69·2
Orthoxylol	7·268958	76·3
Metaxylol	7·261151	75·3
Paraxylol	7·232817	74·8
Äthylbenzol	7·221577	74·2
Isopropylbenzol	7·221678	77·6

Das Daltonsche Gesetz erweist sich im allgemeinen als nicht zutreffend, bei den drei isomeren Xylolen findet es jedoch statt. Das Gesetz von Dühring stimmt mit den Beobachtungen gut überein; den stärksten Gang in Bezug auf Wasser zeigt Benzol, die übrigen Stoffe geben recht konstante spezifische Faktoren. Die Mittelwerte derselben sind, bezogen auf Wasser (ein anderer Bezugsstoff wäre zweckmässiger, da das Wasser beim Erwärmen seine Konstitution ändert), in der oben gegebenen Reihenfolge: 1·14, 1·22, 1·32, 1·31, 1·31, 1·30, 1·36.

Auch die Formel von Ramsay und Young $\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c(T_1' - T_1)$ stimmt mit den Beobachtungen gut überein; der Koëffizient c erweist sich gleich null, wie das bei nah verwandten Stoffen oft vorkommt.

Die Untersuchung der Gemische von Benzol und Toluol hat ausser den Zahlenwerten keine bestimmten Ergebnisse zu Tage gefördert. *W. O.*

---

37. Über einen Thermometervergleichungsapparat für Temperaturen zwischen 250 und 600°, und über die Verwendung von Fadenthermometern bei demselben von A. Mahlke (Zeitschr. f. Instrumentenk. **14**, 73—79. 1894). Ein Gemisch von Kali- und Natronsalpeter in äquivalenten Verhältnissen (das leichtflüssigste Gemisch ist im allgemeinen keineswegs das, welches die beiden Bestandteile in solchem Verhältnis enthält. Ref.) ist in einem mit mehrfachen Mänteln versehenen Heizbade enthalten und wird durch zwei Propeller, die mechanisch umgetrieben werden, in steter Bewegung erhalten. Das Gemisch beginnt erst bei 600° Dämpfe zu entwickeln.

Beim Vergleich von Thermometern in diesem Bade muss ein verhältnismässig bedeutender Teil des Fadens aus dem Bade hervorragen. Die nötige Korrektur wird mit Hilfe von „Fadenthermometern" (**11**, 694) ermittelt. Die von Guillaume gegen solche Instrumente geltend gemachten Bedenken (**12**, 679) hält der Verf. für nicht entscheidend, da die vorhandenen technischen Schwierigkeiten in der Herstellung zu überwinden gewesen seien.

Es werden zum Schluss einige Reihen von Thermometervergleichungen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, „dass Temperaturbestimmungen mittels hochgradiger Quecksilberthermometer unter Anwendung von Fadenthermometern bis über 500° hinaus und bis in das Gebiet der beginnenden Rotglut hinein sich bis auf Zehntelgrade genau ausführen lassen". *W. O.*

---

38. Das Hydrogel und das krystallinische Hydrat des Kupferoxyds von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. f. anorgan. Chem. **5**, 466—483. 1893). Gegen die Beobachtungen von Spring und Lucion (**11**, 118) über das hydratische Kupferoxyd wird eingewendet, dass kein genügender Unterschied zwischen der kolloiden und der krystallinischen Form gemacht worden sei, zwischen denen wesentliche Verschiedenheiten des Verhaltens zu erwarten seien. Das erste müsse das Wasser nicht im chemisch gebundenen Zustande enthalten, sondern adsorbiert, und müsse es daher nicht stufenweise, sondern stetig abgeben, wenn es trocknenden Einflüssen ausgesetzt sei; umgekehrt müsse das krystallinische Kupferhydroxyd einen festen Zersetzungsdruck in Bezug auf die Abspaltung des Wassers zeigen.

Der Verf. beschreibt nun das Verfahren, die beiden verschiedenen Formen des Hydroxyds zu erhalten, und findet die gemachten Voraussetzungen bestätigt. Insbesondere verlief die Entwässerung des Kolloids, die über Schwefelsäure von verschiedenem Wassergehalt bewirkt wurde, völlig stetig, aber nicht umkehrbar, indem der kolloide Stoff unter dem Trocknen allmähliche Modifikationen erleidet, durch die sein Verhältnis zum Wasser sich ändert. Auch zeigt sich darin ein erheblicher Unterschied beider Formen, dass die Zersetzungen fremder Stoffe durch Absorptionswirkungen von seiten der kolloiden Form in sehr deutlicher Weise ausgeübt werden, bei der krystallinischen Form dagegen kaum nachzuweisen sind. *W. O.*

---

39. Über die Farbreaktionen der Kohlenstoffverbindungen von E. Nickel (Ber. d. pharm. Ges. 1894. 10 S.). Der Verf. hat schon früher betont, dass die Farbreaktionen der organischen Verbindungen im engsten Zusammenhange mit der Konstitution stehen, so dass, wenn letztere bekannt ist, viele Reaktionen vor-

ausgesagt werden können. An dem von Tiemann entdeckten Iretol (Oxymethylphloroglucin) weist er nunmehr nach, dass die Reaktionen des Phloroglucins, insbesondere die Ligninreaktion, ferner die mit Nitroprussidnatrium in erwarteter Weise eintreten. Letzteres Reagens giebt mit Karbonylverbindungen eine rote Färbung, und der Verf. führt das Eintreten derselben in den erwähnten Fällen auf die von Baeyer nachgewiesene Tautomerie zurück.

Ebenso liessen sich die Voraussagungen im Falle des Hydrazins und des Piperidins bestätigen; beide geben gelbe Ligninreaktionen. *W. O.*

---

40. Apparate und Instrumente für den Gebrauch des Physiologen, nach Entwürfen von L. Morokhowetz (Moskau. 1893. 39 S.). Obwohl die Mitteilungen wesentlich für den Physiologen bestimmt sind, so wird doch auch der Physiko-Chemiker unter den 38 verschiedenen Artikeln, in denen der erfindungsreiche Verfasser seine Einrichtungen und Apparate beschreibt, manches finden, was auch für ihn von unmittelbarem Nutzen ist. Insbesondere sind zu nennen: eine bequeme Dialysiervorrichtung, eine einfache Quecksilberluftpumpe, ein Kapillarelektrometer, eine neue Klemmschraube u. s. w. Die beschriebenen Apparate sind durch reichliche Abbildungen, zum Teil nach photographischen Aufnahmen, erläutert. *W. O.*

---

41. Über das thermische Verhalten der Flüssigkeiten von W. Ramsay und S. Young. (Phil. Mag. **37**, 215—218. 1894). Die Verff. wenden sich gegen eine Reihe von Veröffentlichungen der letzten Zeit, nach denen das Verhalten der Flüssigkeiten beim kritischen Punkt keineswegs so einfach sein soll, wie es nach den Beobachtungen von Andrews und den darauf gegründeten Theorien zu erwarten wäre. Unter Anführung der nach dieser Richtung von Batelli, Galitzin, Zambiasi und de Heen mitgeteilten Erfahrungen deuten die Verff. diese sachgemäss auf mangelnde Reinheit der von jenen benutzten Stoffe und auf mangelnde Konstanz und Gleichförmigkeit der Temperatur. Ihre eigenen Beobachtungen haben ihnen folgendes gezeigt:

Wird die Temperatur und das Volum völlig konstant gehalten, so erscheinen niemals Streifen, sondern nur ein blauer Nebel.

Es ist unbedingt wesentlich, dass die ganze Substanz völlig gleichförmig erhitzt ist, und dies kann nicht erzielt werden, wenn im Dampfmantel eine unreine Heizflüssigkeit benutzt wird.

Ebenso ist es unbedingt wesentlich, dass die untersuchte Flüssigkeit völlig rein und luftfrei ist. *W. O.*

---

42. Zur Theorie der magnetischen und elektrischen Erscheinungen von H. Ebert (Wied. Ann. **51**, 268—301). Während Maxwell bei der Aufstellung seiner Theorie von mechanischen Vorstellungen ausgegangen war, haben Hertz und Cohn gezeigt, dass der sachliche Inhalt dieser Theorie sich auf zwei Systeme von je sechs partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführen lässt. Die Frage, ob dadurch der mögliche Abschluss der Theorie erreicht sei, ist Hertz zu bejahen geneigt gewesen; doch ist immerhin das Bedürfnis nach einer „Deutung" der Gleichungen vorhanden gewesen. Von Poincaré ist gezeigt worden, dass die Aufgabe, ein mechanisches System aufzustellen, das den fraglichen

Gleichungen genügt, unendlich viele Lösungen gestattet, und der Verf. stellt sich die Aufgabe, von diesen Möglichkeiten eine einfachste aufzufinden.

Um zu einer mechanischen Auffassung der magnetischen Erscheinungen zu gelangen, stützt sich der Verf. auf den von v. Helmholtz eingeführten Begriff der „verborgenen" Bewegungen, d. h. solcher, deren Vorhandensein nur bei den Änderungen gewisser Koordinaten zur Geltung kommt. Solche Bewegungen sind cyklischer Natur, und der Verf. identifiziert daher die magnetischen Wirkungen mit denen solcher Cykel. Daraus ergiebt sich für die elektrischen Wirkungen ein durch die Verschiedenheit der benachbarten Cykeln bedingter Effekt, für den von Heaviside der Ausdruck „curl" eingeführt worden ist. Aus diesen ziemlich allgemeinen Annahmen leitet nun der Verf. die bekannten Hertzschen Gleichungen ab und findet auf diese Weise eine mechanische Deutung derselben. Auch entwickelt er an einem von Fitzgerald angegebenen Modell einen leicht übersehbaren Fall einer derartigen Beziehung.

Zum Schluss macht der Verf. die Bemerkung, dass die mechanische Unterlage seiner Untersuchung keine notwendige sei; die Gleichungen beruhen wesentlich auf der Untersuchung der für die Energie aufgestellten Ausdrücke, und die eingeführten „Kräfte" hätten sich ebensogut als Energiefaktoren einführen lassen. Dadurch wäre die Ableitung eine rein energetische geworden. *W. O.*

---

43. Quantitative Analyse durch Elektrolyse von A. Classen (Ber. **27,** 163—165). Die Abscheidung des Bleis als Superoxyd, die bisher Schwierigkeiten machte, lässt sich sehr leicht und vollständig bewerkstelligen, wenn man die Platinschale an der Stelle, wo der Niederschlag sich absetzt, mittels des Gebläses mattiert. Es gelingt auf diese Weise, bis 4 g Superoxyd in einer Schale von gewöhnlicher Dimension binnen 4 Stunden festhaftend niederzuschlagen. Ist Blei von Kupfer zu scheiden, so wird zuerst der grösste Teil des ersteren aus der stark salpetersauren Lösung gefällt, wobei sich kein Kupfer abscheidet; dann kann man nach teilweiser Neutralisation in einer zweiten Schale die Abscheidung des Bleis und Kupfers gleichzeitig bewirken. *W. O.*

---

44. Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Phtalids und Mekonins von E. Hjelt (Finska Vet. Soc. Oefversigt **36,** 1894). Zur Prüfung gewisser Anschauungen über die Ursache der Farbe bei organischen Verbindungen, wie sie namentlich von Armstrong ausgesprochen worden sind, hat der Verf. die Verseifungsgeschwindigkeit der genannten Stoffe untersucht und für Phtalid 0·0674, für Mekonin 0·0298 gefunden. Die Lösungen waren $^1/_{200}$-normal, die Temperatur 25°. Die beiden Stoffe sind also beständiger, als die von Henry (**10,** 96) untersuchten Laktone der Fettreihe, und für die im Laktonring substituierten Phtalide, zu denen Phenolphtaleïn gehört, ist nach bewährten Analogien eine noch grössere Beständigkeit zu erwarten. Die Annahme von Armstrong, dass bei der Bildung der gefärbten Salze des Phenolphtaleïns eine Sprengung des Laktonringes stattfinde, ist somit nicht haltbar. *W. O.*

---

45. Über chemische Affinität von C. von Than (Math. u. naturwiss. Ber. aus Ungarn **11,** 257—270. 1893). Aus dem früher erwähnten (**13,** 373) Vortrage

von Pinerua hat der Verf. in sehr interessanter Weise die Meinungen der verschiedenen Forscher über die chemische Affinität zusammengestellt und dadurch die grosse Meinungsverschiedenheit, und wohl auch Unklarheit, über diesen wichtigen Gegenstand zur Anschauung gebracht. Aus den Äusserungen der verschiedenen Forscher, die über blosse allgemeine Redensarten hinausgehen, stellt er zwei Gruppen zusammen, die sich als die thermochemische, durch Berthelot vertretene, und die energetische, der sich ausser dem Genannten und seinem Schüler Ditte die anderen in Betracht kommenden Gelehrten angeschlossen haben, unterscheiden lassen. Der Verf. selbst schliesst sich der energetischen Gruppe an und definiert die Affinität als die auf die Einheit des chemischen Systems bezogene freie Energie, eine Definition, der man sich anschliessen kann, wenn man im Auge behält, dass, wie die Definition es auch ausspricht, die Affinität nicht eine Energiegrösse, sondern eine Energie dividiert durch eine chemische Menge ist. Letztere darf ihrerseits wieder nicht als eine Masse oder ein Gewicht aufgefasst werden, sondern ist eine Grösse eigener Art, für die keine Dimension in „absolutem Masse" angebbar ist. *W. O.*

---

46. Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung in der Pharmazie von H. Erdmann (Arch. d. Pharm. **232**, 1—36. 1894). Die Abhandlung enthält eine sehr schätzenswerte Monographie der Verbindungen des Rubidiums, dessen Gewinnung aus den Karnallitrückständen gegenwärtig in grossem Massstabe betrieben wird. Die Einzelheiten entziehen sich der Berichterstattung. *W. O.*

---

47. Über Löslichkeitsverminderung von F. W. Küster (Ber. **27**, 324—328. 1894). Die von Nernst (**6**, 16) angegebene Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die auf der Verminderung beruht, welche die Löslichkeit eines Stoffes in einem anderen durch den Zusatz eines dritten zum ersten erfährt, ist vom Verf. wieder aufgenommen worden. Nachdem Versuche, als erstes Lösungsmittel Essigsäure anzuwenden, fehlgeschlagen waren, ging er zum Phenol über. Die einfache Formel gab die Versuchsergebnisse nicht ausreichend wieder, wenn verschiedene Konzentrationen angewendet wurden; doch konnte durch die Anbringung eines Faktors, der das Verhältnis des ursprünglichen Volums des Phenols zu dem Volum nach der Auflösung darstellt, ein genügender Anschluss erzielt werden. Als zweites Lösungsmittel wurde gesättigte Kochsalzlösung verwendet.

In einer unmittelbar darauf folgenden Mitteilung über ein auf Titration gegründetes Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung beschreibt der Verf. die technischen Einzelheiten einer daraufhin ausgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung, wobei die in Lösung gehenden Mengen des Phenols durch Versetzen mit einem Überschuss von Kaliumbromid-bromat und Rückmessung des Überschusses mit Jodkalium und Thiosulfat ermittelt werden.

Die mitgeteilten Belege stimmen recht befriedigend. Doch teilt der Verf. ausserdem mit, dass zuweilen Abweichungen beobachtet worden sind, deren Grund er noch nicht hat ausfindig machen können. *W. O.*

---

48. Bemerkung zu Herrn Paschens Abhandlung „Über die Emission erhitzter Gase“ von E. Pringsheim (Wied. Ann. **51**, 441—447. 1894). Der Verf. stellt fest, dass die von Paschen in der fraglichen Abhandlung (**13**, 376 u. 573) beschriebenen Spektra nicht den Charakter von Linien-, sondern den von Bandenspektren haben, was insbesondere noch durch die Übereinstimmung zwischen dem Emissionsspektrum der Wasserstoffflamme und dem Absorptionsspektrum des flüssigen Wassers bewiesen werde, die Paschen neuerdings bestätigt hat (**13**, 757). Seine (Pringsheims) Behauptungen bezögen sich aber nur auf die charakteristische Emissionsform der strahlenden Gase, das Linienspektrum. *W. O.*

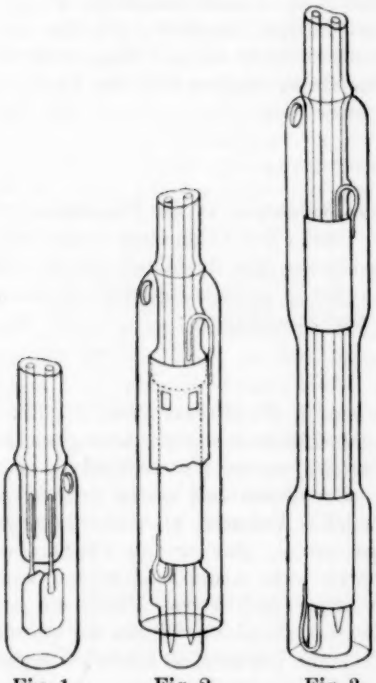


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

49. Einige Formen von Tauchelektroden für Widerstandsbestimmungen in Elektroden von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **51**, 346—350. 1894). Die Konstruktion dieser Formen beruht auf der Anwendung von Doppelkapillaren, welche der Verfasser bei Schilling in Gehlberg hat herstellen lassen. Die beistehenden Figuren geben eine hinreichend genaue Vorstellung von den neuen Formen; Fig. 1 und 2 dienen für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten, Fig. 3 für gut leitende. *W. O.*

---

50. Temperaturänderungen, die durch die Berührung von Flüssigkeiten mit pulverförmiger Kieselsäure u. s. w. verursacht werden von G. Gore (Phil. Mag. **37**, 306—316. 1894). Nach einem historischen Rückblick beschreibt der Verf. seine Versuche, bei denen verschiedene wässerige Lösungen mit je 10% gelöster Substanz auf reine, gefällte und in der Rotglut getrocknete Kieselsäure gebracht wurde. Das Verhältnis war 100 „Grain“ (gleich 6·5 g) Kieselsäure auf 50 g der Lösung. Es wurden nur die abgelesenen Temperaturerhöhungen angegeben, welche von 0·02 bei Natriumkarbonat bis zu 1·40 bei Ammoniak gehen. Einige Versuche mit Lösungen verschiedener Stärke ergaben eine Zunahme der Wirkung mit steigendem Gehalt. Ein Zusammenhang mit der chemischen Beschaffenheit der Lösungen konnte nicht bemerkt werden. Ähnliche Versuche mit reiner Thonerde ergaben ganz entsprechende Erscheinungen, doch waren die beiden Reihen keineswegs übereinstimmend, sondern die Stoffe ordnen sich in ganz anderer Reihenfolge. Die Temperaturerhöhungen waren noch bedeutender, sie stiegen bis auf 2·58° bei Chlornatrium. Die Lösung blieb dabei neutral. *W. O.*

---

51. Über Elektrolyse einiger substituierter organischer Säuren von W. v. Miller und J. Hofer (Ber. **27**, 461—470. 1894). Es wurde eine grössere Anzahl organischer Säuren in Gestalt ihrer Alkalisalze der Elektrolyse unterworfen. Die Verff. hofften durch Benutzung möglichst konzentrierter Lösungen nach dem Vorgange von Crum-Brown und Walker zu einfacheren Ergebnissen zu gelangen, als ihre Vorgänger, jedoch trat auch unter diesen Umständen bei den untersuchten Stoffen wesentlich nur Oxydation des Anions an der Anode auf, die je nach kleinen Änderungen der Umstände einen mehr oder weniger verschiedenen Verlauf nahm; insbesondere ist die Konzentration von grösstem Einfluss. Untersucht wurden Glykol-, Milch-, Oxybutter-, Oxyisobutter-, Hydrakryl-, Wein-, Phenylmilch-, Methylglykol-, Mandel-, Glycerin-, Phenylglycerin-, Äpfel-, Trauben- und Äthylweinsäure. Die Einzelheiten entziehen sich der Berichterstattung.

W. O.

---

52. Über die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischem Druck von S. Arrhenius (Wied. Ann. **51**, 493—499. 1894). Gegen eine von Dieterici (**13**, 135) ausgeführte Berechnung der fraglichen Beziehung wendet der Verf. ein, dass die benutzten Zahlen von Fischer (Wied. Ann. **28**, 417. 1886) einen für diesen Zweck viel zu grossen durchschnittlichen Fehler enthalten. Er wiederholt daher die Rechnungen mit Hilfe einer viel genaueren Beobachtungsreihe von Juhlin (Bijh. d. Stockh. Ak. **1**. 1891), und kommt zu dem Resultate, dass in der That die Proportionalität sich so gut bestätigt, als es innerhalb der Grenzen der Genauigkeit erwartet werden konnte. *W. O.*

---

53. Ein neues Thermometer für höhere Temperaturen von E. C. C. Baly und J. C. Corley (Ber. **27**, 470—471). Das neue Thermometer enthält an Stelle des Quecksilbers die flüssige Legierung von Kalium und Natrium, deren Siedepunkt gegen 700 liegt. Die Verff. geben an, dass durch die Wechselwirkung zwischen der Legierung und dem Glase dieses sich braun färbt, dann aber nicht weiter geändert wird. Es dürfte wohl schwer halten, zu vermeiden, dass auch die Röhre diese Färbung annimmt, und dann ist es mit der genauen Ablesung wohl vorbei. *W. O.*

Bücherschau.

Kritische Studien im Bereiche der Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie. 2. Teil: Über die Molekularhypothese. Von C. Glücksmann. 74 S. Wien, F. Deuticke, 1894. Preis Mk. 2.50.

Nachdem der Verf. früher (**9**, 524) die Lehre von der Valenz, die ja manches zu wünschen übrig lässt, einer verurteilenden Kritik unterzogen hat, untersucht er nunmehr die Molekularhypothese und kommt gleichfalls zu einem verwerfenden Ergebnis. Er hält die Annahme von Avogadro und Ampère, dass sich zwei Atome desselben Elements zu einer Molekel vereinigen können, für einen logischen Fehler, da man eine Teilung nur nachweisen könne, wenn die Teilstücke verschieden sind. Um zu einer einwurfsfreien Bestimmung der Molekular- und Atom-

gewichte zu gelangen, stellt er das Postulat auf, dass bei einer Zersetzung durch Wärme die Zersetzungsprodukte nur Bruchstücke der ursprünglichen Verbindung, nicht aber Umsetzungsprodukte aus mehreren Molekeln derselben sein dürfen. So verdoppelt er beispielsweise die Formel des Binatriumphosphats, damit zur Wasserbildung beim Erhitzen nicht zwei Molekeln desselben nötig seien. Denn, argumentiert er, wenn einmal eine ungerade Zahl von Molekeln des Salzes vorhanden ist, was ebenso oft eintreten muss, wie der andere Fall, was wird aus der letzten Molekel? Die naheliegende Antwort, dass sie unverändert bleibt, scheint der Verf. sich nicht gegeben zu haben.

Da das oben gegebene Postulat nicht zur Bestimmung der Atomgewichte ausreicht, so benutzt der Verf. weiter das Gay-Lussacsche Volumgesetz unter bestimmten Voraussetzungen, um die nötige Ergänzung zu schaffen. Leider hat er zu zeigen unterlassen, welches die wahren Atomgewichte sind, zu denen seine Betrachtungen führen.

Die gelegentlichen Ausfälle des Verf. gegen die physikalische Chemie können wohl auf sich beruhen bleiben; diese hat es wahrlich nicht nötig, ihre Daseinsberechtigung erst nachzuweisen. *W. O.*

Theophrastus Paracelsus, von G. W. A. Kahlbaum. 70 S. Basel, B. Schwabe, 1894. Mk. 1,50.

In dem vorliegenden, zu Ehren des vierhundertsten Geburtstages Theophrastus von Hohenheims gehaltenen Vortrage hat der Verf., dem wir schon manche interessante geschichtliche Studie verdanken, es unternommen, das Andenken dieses Mannes, den er einen der bedeutendsten, wenn nicht den bedeutendsten Schweizer nennt, der je gelebt hat, von den Flecken zu reinigen, mit denen seine Feinde bei seinen Lebzeiten und nach seinem Tode es besudelt haben. Nach der Darstellung des Verf., der sich wesentlich auf die eingehenden Forschungen von Karl Sudhoff stützt, ist, wenn je eine litterarische „Rettung" nötig war, dies hier der Fall gewesen, und das traditionelle Urbild eines trunkenen Charlatans verwandelt sich unter der Darstellung des Verf in das Bild eines der „Wenigen, die was davon erkannt" und die man „von je gekreuzigt und verbrannt" hat. Der Referent beeilt sich hinzuzufügen, dass die gegebenen Darlegungen einen durchaus überzeugenden Eindruck machen; die mitgeteilten Stellen aus den Schriften von Paracelsus lassen einen zwar heftigen und rücksichtslosen, aber von glühender Wahrheitsliebe und von heiligem Eifer für seinen Beruf beseelten Mann erkennen, und sind wohl geeignet, den ungeheuren Einfluss zu erklären, welchen er geübt hat. Auch die Quelle des Streites, der ihn von seinem Baseler Lehrstuhl entfernte und zu seinem ruhelosen Wanderleben verdammte, obwohl er im Rechte war, ist zu menschlich, um nicht wahrscheinlich zu sein.

Man hat darnach dem Verf. aufrichtig dankbar zu sein, dass er das Ergebnis der oben erwähnten Forschungen einem weiteren Kreise zugänglich gemacht, und das Interesse an der merkwürdigen Gestalt jenes Mannes wieder belebt hat. *W. O.*

Über eine lichtempfindliche Elektrode.

Von

H. Luggin.

(Mit 1 Textfigur.)

1. In der chemischen Entwickelung der Silberhalogene besitzen wir ein Verfahren, das uns schon von den geringfügigsten Veränderungen Kunde giebt, welche diese lichtempfindlichen Substanzen im Lichte erleiden; keine noch so sorgfältige direkte quantitative Analyse vermöchte uns jenen Reduktionsprozess nachzuweisen, der sich an einer gewöhnlichen Trockenplatte bei normaler Exposition vollzieht. Der Kunst des Photographen, ein latentes Bild sichtbar zu machen, steht, gewissermassen als ergänzendes Gegenstück, der Nachweis photoelektrischer Ströme gegenüber, der zuerst von Becquerel erbracht wurde.

Der Reduktionsvorgang, der beispielsweise beim Belichten von Bromsilber stattfindet, lässt sich in verschiedener Weise studieren, man kann sich mit dem Rückstande aus dem Reduktionsprozess, das ist in diesem Falle mit dem latenten Bilde, beschäftigen, oder man kann den Austritt des Oxydationsmittels aus der ursprünglichen Substanz durch Beobachtung photoelektrischer Erscheinungen verfolgen.

Nach Becquerel[1]) werden zwei Metallplatten von gleicher Oberflächenbeschaffenheit, die in einen und denselben Elektrolyten tauchen, immer einen Strom geben, wenn die eine der beiden Platten dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, die andere sich aber im Dunkeln befindet, dies deutet auf eine chemische Veränderung der scheinbar reinen Metalloberflächen durch das Licht. Werden die Elektroden künstlich mit Verbindungen bedeckt, die im Lichte so zerfallen, dass ein wasserlöslicher Bestandteil abgeschieden wird, so können an ihnen selbst bei Anwendung künstlicher Lichtquellen leicht wahrnehmbare Ströme auftreten. So zeigt sich, dass die photoelektrischen Erscheinungen über das spezielle

[1]) Becquerel, Compt. rend. **9**, 145. 561. 1839. — Ann. de Chim. et de Phys., 3éme sér. **56**, 99. 1841. Zusammengefasst in Becquerel: La Lumière.

Gebiet der Photographie hinaus zu einem Mittel werden können, um die Wirkung des Lichtes auf Substanzen aller Art zu studieren.

Becquerel hat Platinplatten untersucht, die mit Chlor-, Jod- oder Bromsilber bedeckt waren. Die Ströme flossen von der belichteten Elektrode durch den äusseren Stromkreis zur unbelichteten; sie waren selbst bei künstlichen Lichtquellen mit einem Galvanometer mittlerer Empfindlichkeit gut zu beobachten, doch hätten jedenfalls schon sehr geringe elektromotorische Kräfte hingereicht, um gleiche Wirkungen zu erzielen.

Würde an der belichteten Platte freies Chlor, Brom oder Jod auftreten, so müssten in gleichem Sinne verlaufende Ströme entstehen, Becquerel hat also jedenfalls die einfachste und nächstliegende Annahme gemacht, wenn er diese Ströme durch das Auftreten von freiem Halogen, welches durch das Licht aus dem Silbersalz abgeschieden wird, erklärte.

Später hat dieser Physiker, um grössere Konstanz der Galvanometerausschläge zu erzielen, auf Kosten der Empfindlichkeit ausschliesslich mit Silberhalogenen bedeckte Silberelektroden verwendet. Bei einer solchen Anordnung, wo das Metall der Elektrode mit einer Verbindung ebendieses Metalls bedeckt ist, werden im allgemeinen überhaupt keine bedeutenden lichtelektromotorischen Kräfte im Sinne einer Zunahme des Elektrodenpotentials zu erwarten sein, es liegt ja das Reduktionsmittel, das angreifbare Metall, schon bereit, welches das vom Lichte abgeschiedene Oxydationsmittel aufzunehmen vermag.

Dieser Art waren die meisten lichtempfindlichen Zellen, welche im Laufe der Zeit beschrieben wurden [1]).

[1]) Ich gebe im folgenden, ohne für Vollständigkeit des Verzeichnisses zu bürgen, eine Liste von Arbeiten, welche sich auf photoelektrische Fragen beziehen:

Grove, Phil. Mag. **16**, 426–433. 1858.

Pacinotti, Nuov. Cim. **19**, 234—247. 1865.

Hankel, Wied. Ann. **1**, 402—429. 1877.

Sabine, Nature **17**, 512—513. 1878.

N. Egoroff, Beibl. **3**, 288. 1878.

Dewar, Naturforscher **2**, 454. 1878. — Proceed. Roy. Soc. **27**, 354. 1878.

Minchin, Chem. News **42**, 269. 1880. — Beibl. 139. 1881.

H. Pellat, Compt. rend. **89**, 227. 1879.

Laur, Compt. rend. **93**, 851. 1881.

Chaperon et Mercadier, Compt. rend. **106**, 1595—1597. 1888.

Gouy et Rigollot, Compt. rend. **106**, 1478. 1888.

James Moser, Wiener Anz. **24**, 179. 1887. — Monatshefte für Chemie **8**, 373. 1887.

Griveaux, Compt. rend. **107**, 837. 1888.

Bei Anwendung von Silber und Silberverbindungen scheint Jodsilber das beste Resultat zu geben, im Sonnenlichte steigt das Potential der Elektrode um + 0·15 Volt, im Lichte einer 20 cm entfernten Lampe um + 0·004 Volt (Egoroff, Minchin), durch Sensibilieren der Platten mit Farbstoffen kam J. Moser auf Potentialänderungen bis zu + 0·25 Volt.

Manche Zinnfolie mit mattglänzender Oberfläche kann in absolutem Alkohol bei Belichtung eine Erhöhung des Potentials um $^1/_{16}$ Volt aufweisen (Minchin). Kupfer in gewisser Weise mit Kupferoxydul bedeckt, giebt — ebenfalls im Sonnenlicht — eine Erhöhung von fast 0·1 Volt (Gouy und Rigollot).

Wenn das Elektrodenpotential im Lichte sinkt, können bedeutendere Effekte erzielt werden; es ist Minchin gelungen, eine Kombination ausfindig zu machen (Zinnplatten von in gewisser Weise präparierter Oberfläche, die in aus Wintergrünöl hergestellten Methylalkohol tauchen), welche auf Belichtung mit einer 15 cm entfernten Kerze durch ein langsames Sinken des Potentials der belichteten Elektrode um —0·1 Volt reagiert.

Es ist aus der betreffenden Abhandlung (Phil. Mag. **32**, 207—238) nicht zu ersehen, wie sehr das Potential der Elektroden durch intensive Lichtquellen herabgedrückt werden kann.

Ich werde im Folgenden zeigen, dass schon das Licht einer ein paar Meter entfernten Gasflamme hinreicht, um mit Bromsilber viel grössere Effekte zu erzielen, als beispielsweise mit den Elektroden von Gouy und Rigollot im Sonnenlichte möglich ist.

Die Minchinsche Zelle, welche Effekte von entgegengesetztem Vorzeichen giebt, dürfte um mindestens das vierfache unempfindlicher sein als die zu beschreibende Kombination.

2. Ich habe mit Bromsilber bedeckte Platinplatten benutzt und so — ohne es zu wissen — Becquerels ursprüngliche Anordnung angenommen, als Messinstrument diente aber ein Quadrantenelektrometer, und ferner sind die Elektroden, um bedeutende Empfindlichkeit zu sichern, bei ihrer Herstellung in geeigneter Weise polarisiert worden: — zwei wesentliche Versuchsbedingungen[1]).

Rigollot, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **22**, 567. 1891. — Journ. de Phys. 1892. — Compt. rend. **116**, 878—879. 1893.

G. Buti, Beibl. **17**, 339. 1891.

James Moser, Eder, Jahrb. für Photogr. 1889.

Minchin, Phil. Mag. **32**, 207—238. 1891.

[1]) Wollte man mit einem Galvanometer beobachten, so wäre ein Kompensationsverfahren angezeigt. Die lichtelektromotorischen Kräfte bilden sich nur lang-

Die lichtempfindlichen Elektroden befanden sich, jede mit einer mit Bromsilber überzogenen Silberelektrode zusammengepaart, in Trögen, welche meistens 0·1-normale Bromkalilösung enthielten. Die Silberelektroden kamen dann in Verwendung, wenn es galt den Polarisationszustand der Platinelektroden durch äussere elektromotorische Kräfte zu verändern.

Die Tröge standen in innen geschwärzten Kisten, deren eine Seitenwand bei lichtelektrischen Versuchen weggezogen wurde, das Licht der Lichtquelle fiel dann direkt auf die Vorderseite der Platinelektrode, die Rückseite derselben erhielt ihr Licht durch einen dahinter aufgestellten ebenen Amalgamspiegel. Es war also die gesamte Oberfläche der Elektrode beleuchtet, freilich, da Trog und Spiegel stark absorbierten, mit erheblich geringeren Intensitäten als im Folgenden auf Grund der Stärke der Lichtquelle und ihres Abstandes in Kerzen $\times$ Meter^{-2} (abgekürzt K.M^{-2}) angegeben wird. Leider sind die Distanzen bei dieser Anordnung nicht scharf zu definieren, auch wird bei genauerer Durchführung der Versuche, welche ich plane, homogenes Licht zu verwenden sein. Die Potentiale beziehen sich auf mit Merkurosulfat bedecktes Quecksilber, welches unter einer $^1/_{10}$-normalen Kaliumsulfatlösung steht. Diese Lösung und die Flüssigkeit des die Elektroden beherbergenden Troges standen unter Zwischenschaltung eines dritten mit Wasser gefüllten Gefässes durch Fadenheber in leitender Verbindung.

3. Um die Platinplatte mit Bromsilber zu überziehen, wurde auf ihr zuerst aus einem cyansilberhaltigen Bade Silber — 0·02 mg pro Quadratcentimeter — galvanisch niedergeschlagen. Dann kam die Platte in eine einfach-normale Lösung von Bromkali und wurde hier einem anodischen Strome ausgesetzt, um die Silberschicht in Bromsilber zu verwandeln. Geht dieser Prozess seinem Ende zu, so beginnt das Potential der Elektrode zu steigen. Hätte man nur mit einem geringen Überschusse von elektromotorischer Kraft gearbeitet, so könnte sich die Elektrode nur schwach polarisieren, und sie würde, in den Trog mit der $^1/_{10}$-normalen Lösung übertragen, gleich von Anfang an fast dasselbe

---

sam aus, das deutet darauf hin, dass man der Elektrode keine bedeutenden Elektrizitätsmengen entziehen kann, ohne sie zu depolarisieren. Andererseits ist eine Platinelektrode schon durch sehr geringe Substanzmengen zu polarisieren. Nach Bouty (Compt. rend. **116**, 628 u. 691. 1893) hat Platin nach längerem Stehen in einem Elektrolyten eine Initialkapazität von 30 Mikrofarad. pro 1 cm^2; um also die Einheit der Oberfläche in einer Bromkalilösung um + 0·1 Volt zu polarisieren, würde unter Vermeidung jedes Verlustes durch spontane Depolarisierung eine Abscheidung von nur 2·5millionstel Milligramm Brom genügen.

Potential besitzen, wie der mit Bromsilber überzogene Silberstreifen. Trotz dieses niederen Potentials hätte man noch eine gegen Licht sehr unempfindliche Elektrode.

Die Empfindlichkeit lässt sich leicht erhöhen, indem man neuerdings unter Lichtabschluss mit grösseren Kräften, den Silberstreifen als Kathode benutzend, polarisiert und hernach abwartet, bis das Potential wieder auf einen konstanten niedrigen Wert gefallen ist. Es empfiehlt sich Kräfte von etwa 1 Volt anzuwenden; die Elektroden, von welchen in der Folge die Rede ist, wurden bis auf ein Potential von + 0·3 Volt (auf die Quecksilberelektrode bezogen) polarisiert.

Einmal präpariert, behält die Elektrode ihre hohe Empfindlichkeit, das Potential steigt im Licht, es sinkt aber im Dunkeln wieder. Der Rückgang geschieht je nach der Dauer und Intensität der Belichtung schneller oder langsamer: selbst als ich eine Elektrode kurze Zeit den Sonnenstrahlen aussetzte, litt sie nicht dauernd Schaden.

Daher konnte ich die einmal formierten Elektroden fort und fort benutzen, ohne je ihre Polarisation durch äussere Kräfte zu verändern, es war nur notwendig, nach jeder Versuchsreihe entsprechende Pausen eintreten zu lassen.

4. Gleich beim ersten Versuch mit einer derart präparierten Platte stieg das Potential, als ich gedämpftes Tageslicht auffallen liess, zuerst rasch, dann langsamer, im ganzen um + 0·42 Volt, und dabei muss noch angemerkt werden, dass die Platte infolge der einige Stunden zuvor erlittenen Polarisierung schon im unbelichteten Zustande ein relativ hohes Potential (— 0·36 Volt) besass[1]).

Wenn man schwächere Lichtquellen anwendet, so fällt eine sehr einfache Gesetzmässigkeit auf, die aus umstehender Figur ersichtlich ist. Die Ordinaten geben die Potentiale auf die Quecksilberelektrode bezogen in Volt, die Abscissen die zugehörigen Zeiten in Minuten. Die Elektrode, welche schon zu mancherlei Versuchen gedient hatte, tauchte in KBr $^1/_{10}$-n., sie wurde dem Lichte eines 2·4 Meter entfernten Argandbrenners (Intensität 2·78 K. M^{-2}) ausgesetzt, ihr Potential stieg infolgedessen durch $2^1/_2$ Stunden geradlinig von — 0·345 auf

[1]) Die folgenden Daten geben einen Anhaltspunkt, wie weit das Potential einer Platinplatte durch eine Bromabscheidung äusserstenfalls gesteigert werden könnte. Nach Wilder D. Bancroft (Diese Zeitschr. **10**, 387—409. 1892) ist das Potential einer Platinplatte, die in eine Lösung von KBr taucht, welches freies Brom enthält, gegen eine Platinplatte, die in mit $FeSO_4$ versetzte Schwefelsäure also in ein schwaches Reduktionsmittel taucht, + 0·628 Volt und gegen eine Platte, welche in Ferricyankalium also in ein schwaches Oxydationsmittel taucht, + 0·442 V.

Die lichtempfindlichen Elektroden befanden sich, jede mit einer mit Bromsilber überzogenen Silberelektrode zusammengepaart, in Trögen, welche meistens 0·1-normale Bromkalilösung enthielten. Die Silberelektroden kamen dann in Verwendung, wenn es galt den Polarisationszustand der Platinelektroden durch äussere elektromotorische Kräfte zu verändern.

Die Tröge standen in innen geschwärzten Kisten, deren eine Seitenwand bei lichtelektrischen Versuchen weggezogen wurde, das Licht der Lichtquelle fiel dann direkt auf die Vorderseite der Platinelektrode, die Rückseite derselben erhielt ihr Licht durch einen dahinter aufgestellten ebenen Amalgamspiegel. Es war also die gesamte Oberfläche der Elektrode beleuchtet, freilich, da Trog und Spiegel stark absorbierten, mit erheblich geringeren Intensitäten als im Folgenden auf Grund der Stärke der Lichtquelle und ihres Abstandes in Kerzen $\times$ Meter^{-2} (abgekürzt K.M^{-2}) angegeben wird. Leider sind die Distanzen bei dieser Anordnung nicht scharf zu definieren, auch wird bei genauerer Durchführung der Versuche, welche ich plane, homogenes Licht zu verwenden sein. Die Potentiale beziehen sich auf mit Merkurosulfat bedecktes Quecksilber, welches unter einer $^1/_{10}$-normalen Kaliumsulfatlösung steht. Diese Lösung und die Flüssigkeit des die Elektroden beherbergenden Troges standen unter Zwischenschaltung eines dritten mit Wasser gefüllten Gefässes durch Fadenheber in leitender Verbindung.

3. Um die Platinplatte mit Bromsilber zu überziehen, wurde auf ihr zuerst aus einem cyansilberhaltigen Bade Silber — 0·02 mg pro Quadratcentimeter — galvanisch niedergeschlagen. Dann kam die Platte in eine einfach-normale Lösung von Bromkali und wurde hier einem anodischen Strome ausgesetzt, um die Silberschicht in Bromsilber zu verwandeln. Geht dieser Prozess seinem Ende zu, so beginnt das Potential der Elektrode zu steigen. Hätte man nur mit einem geringen Überschusse von elektromotorischer Kraft gearbeitet, so könnte sich die Elektrode nur schwach polarisieren, und sie würde, in den Trog mit der $^1/_{10}$-normalen Lösung übertragen, gleich von Anfang an fast dasselbe

---

sam aus, das deutet darauf hin, dass man der Elektrode keine bedeutenden Elektrizitätsmengen entziehen kann, ohne sie zu depolarisieren. Andererseits ist eine Platinelektrode schon durch sehr geringe Substanzmengen zu polarisieren. Nach Bouty (Compt. rend. **116**, 628 u. 691. 1893) hat Platin nach längerem Stehen in einem Elektrolyten eine Initialkapazität von 30 Mikrofarad. pro 1 cm^2; um also die Einheit der Oberfläche in einer Bromkalilösung um + 0·1 Volt zu polarisieren, würde unter Vermeidung jedes Verlustes durch spontane Depolarisierung eine Abscheidung von nur 2·5millionstel Milligramm Brom genügen.

Potential besitzen, wie der mit Bromsilber überzogene Silberstreifen. Trotz dieses niederen Potentials hätte man noch eine gegen Licht sehr unempfindliche Elektrode.

Die Empfindlichkeit lässt sich leicht erhöhen, indem man neuerdings unter Lichtabschluss mit grösseren Kräften, den Silberstreifen als Kathode benutzend, polarisiert und hernach abwartet, bis das Potential wieder auf einen konstanten niedrigen Wert gefallen ist. Es empfiehlt sich Kräfte von etwa 1 Volt anzuwenden; die Elektroden, von welchen in der Folge die Rede ist, wurden bis auf ein Potential von + 0·3 Volt (auf die Quecksilberelektrode bezogen) polarisiert.

Einmal präpariert, behält die Elektrode ihre hohe Empfindlichkeit, das Potential steigt im Licht, es sinkt aber im Dunkeln wieder. Der Rückgang geschieht je nach der Dauer und Intensität der Belichtung schneller oder langsamer: selbst als ich eine Elektrode kurze Zeit den Sonnenstrahlen aussetzte, litt sie nicht dauernd Schaden.

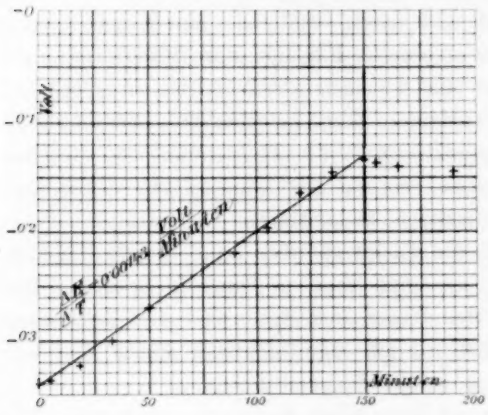
Daher konnte ich die einmal formierten Elektroden fort und fort benutzen, ohne je ihre Polarisation durch äussere Kräfte zu verändern, es war nur notwendig, nach jeder Versuchsreihe entsprechende Pausen eintreten zu lassen.

4. Gleich beim ersten Versuch mit einer derart präparierten Platte stieg das Potential, als ich gedämpftes Tageslicht auffallen liess, zuerst rasch, dann langsamer, im ganzen um + 0·42 Volt, und dabei muss noch angemerkt werden, dass die Platte infolge der einige Stunden zuvor erlittenen Polarisierung schon im unbelichteten Zustande ein relativ hohes Potential (— 0·36 Volt) besass[1]).

Wenn man schwächere Lichtquellen anwendet, so fällt eine sehr einfache Gesetzmässigkeit auf, die aus umstehender Figur ersichtlich ist. Die Ordinaten geben die Potentiale auf die Quecksilberelektrode bezogen in Volt, die Abscissen die zugehörigen Zeiten in Minuten. Die Elektrode, welche schon zu mancherlei Versuchen gedient hatte, tauchte in KBr $^1/_{10}$-n., sie wurde dem Lichte eines 2·4 Meter entfernten Argandbrenners (Intensität 2·78 K. M^{-2}) ausgesetzt, ihr Potential stieg infolgedessen durch $2^1/_2$ Stunden geradlinig von — 0·345 auf

[1]) Die folgenden Daten geben einen Anhaltspunkt, wie weit das Potential einer Platinplatte durch eine Bromabscheidung äusserstenfalls gesteigert werden könnte. Nach Wilder D. Bancroft (Diese Zeitschr. **10**, 387—409. 1892) ist das Potential einer Platinplatte, die in eine Lösung von KBr taucht, welches freies Brom enthält, gegen eine Platinplatte, die in mit $FeSO_4$ versetzte Schwefelsäure also in ein schwaches Reduktionsmittel taucht, + 0·628 Volt und gegen eine Platte, welche in Ferricyankalium also in ein schwaches Oxydationsmittel taucht, + 0·442 V.

— 0·1326 Volt; nach diesem Zeitraume wurde sie wieder dem Lichte entzogen, worauf sich ein langsamer Rückgang des Potentials einstellte.



Die Potentialvariation von + 0·2124 Volt ist in diesem Falle, dem ersten Versuche dieser Art, besonders gross, es war später leicht, vollständigere Versuchsreihen anzustellen, doch wurde meistens bei so geringer Lichtintensität schon mit einer Variation von + 0·1 Volt ein Endzustand erreicht, in dem das Potential nur mehr sehr wenig und sehr langsam anstieg. Der Übergang in diesen Endzustand scheint fast unvermittelt zu erfolgen; ist derselbe erreicht, so bleibt die Elektrode für eine Vergrösserung der Lichtintensität immer noch empfindlich.

Würde man die Lichtstärke beispielsweise verdoppeln, so würde das Potential neuerdings und zwar erheblich rascher als zuvor in gerader Linie ansteigen, und wieder würde in derselben Weise ein Endzustand erreicht werden, die Gesamtänderung des Potentials wäre jedoch das zweite Mal nicht mehr so gross als zuvor. — Der vorliegende Fall, wo das Potential einer Platinplatte unter dem Einflusse des Lichtes ganz gleichmässig ansteigt, erinnert in gewisser Hinsicht an ein ähnliches Verhalten, das bei Polarisierung einer Platinplatte durch einen galvanischen Strom beobachtet wird. Innerhalb allerdings viel engerer Grenzen steigt oder sinkt nämlich das Potential einer Platinplatte, wenn man Phänomene sekundärer Natur in Abzug bringt, beim Durchgang eines polarisierenden Stromes proportional der zugeführten Elektrizitätsmenge, also proportional dem abgeschiedenen Anion resp. Kation: hier wie dort also eine der Zeit proportionale Änderung der elektromotorischen Kraft, wenn die zersetzenden Agentien — hier der Strom, dort das Licht — in ihren Intensitäten konstant bleiben[1]).

[1]) Nach Bouty (Compt. rend. **116**, 628) steigt die Polarisation p einer Elektrode mit der Zeit t nach der Formel $p = \frac{tJ}{1+Bt} \cdot \frac{1}{C}$, wo J die Stärke des polarisierenden Stromes, C die sogenannte Initialkapazität der Elektrode und B eine die spontane Depolarisation charakterisierende Konstante bezeichnen. Bei einer

5. Ich hätte demnach erwartet, dass die Änderung der elektromotorischen Kraft überhaupt der auffallenden Lichtmenge proportional sei, dass also eine doppelte Lichtmenge in derselben Zeit eine doppelte Erhöhung des Potentials zur Folge haben müsse.

Dies ist, wie folgendes Beispiel (von nur qualitativem Werte) zeigt, auch nicht annähernd der Fall. Eine Elektrode wurde durch einen Argandbrenner mit stufenweise gesteigerter Intensität beleuchtet; der Abstand der Lichtquelle wurde nämlich etwa von 12 zu 12 Minuten im Verhältnis 2 zu 3 verringert, die Intensität also jedesmal im Verhältnis 1 : 225 vergrössert.

Dabei wurden für den Quotienten $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau}$ ($\Delta\varepsilon$ ist die der Zeit $\Delta\tau$ entsprechende Zunahme des Potentials) folgende Werte beobachtet:

Intensität	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau}$
1·78 $\frac{\text{Kerzen}}{\text{Meter}^2}$	0·000895 $\frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}$
4·00	0·001027
9·04	0·001423
20·2	0·002420

Zu Anfang des Versuches war das Potential der Elektrode — 0·357 Volt, am Ende desselben — 0·287 Volt.

Nicht minder merkwürdig, doch mit dem eben Gesagten gut vereinbar ist der Umstand, dass der Quotient $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau}$ nicht einmal für ein und dieselbe Lichtquelle konstant bleibt, wenn während des Versuches durch einige Zeit mit einer bedeutend grösseren Intensität belichtet worden ist. Eine Elektrode wurde mittels eines Argandbrenners zuerst durch 17 Minuten mit 4 (Kerzen, Meter^{-2}), dann durch 2 Minuten mit 16 K, M^{-2} und hiernach wieder mit 4 K. M^{-2} Intensität belichtet; in der ersten Phase des Versuches wurde $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau} = 0{\cdot}001881\ \frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}$, in der dritten gleich 0·001054 $\frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}$ gefunden, die Potentialbewegung

Brompolarisation durch den aktinischen Einfluss des Lichtes möchte die spontane Depolarisation verhältnismässig gering sein, weil die Bromsilberschicht, in deren ganzen Dicke Bromabscheidung stattfindet, vor Konvektionsverlusten schützen würde. — Die citierte Formel ist allerdings nur innerhalb enger Grenzen verifiziert worden, und nach Blondlot (Journ de Phys. (1) **10**, 277, 333, 434. 1881) steigt die Initialkapazität bei grösseren elektromotorischen Kräften bedeutend.

endete bei — 0·24 Volt; im unbelichteten Zustande hatte die Elektrode — 0·316 Volt besessen.

Ein kontinuierlich wirkender Lichtstrahl scheint jedoch denselben Effekt hervorzubringen, wie ein langsam intermittierender von gleicher durchschnittlicher Helligkeit. Es wurde durch 10 Minuten mit $4\,\mathrm{K.M^{-2}}$ kontinuierlich, dann ebenso lange mit intermittierendem Lichte von vierfacher Intensität, das aber nur durch ein Viertel der Zeit in Perioden von etwa 3 Sekunden leuchtete, und hierauf wieder mit $4\,\mathrm{K.M^{-2}}$ kontinuierlich belichtet; die Intermittenz des Lichtes wurde durch Vorstellen einer langsam rotierenden Scheibe mit passend ausgeschnittenen Sektoren vor die Lichtquelle erzielt. Das Potential stieg während des Versuches in gerader Linie mit $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau} = 0{\cdot}000820\ \frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}$ an.

Da die verhältnismässige Empfindlichkeit $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau}\cdot\frac{1}{J}$ mit der Intensität J des Lichtes abnimmt, lässt sich erwarten, dass die beschriebenen Elektroden ein taugliches Mittel zum Nachweise schwacher, doch lange andauernder Strahlungen abgeben werden[1]).

6. Gerade die zuletzt mitgeteilten Beispiele lassen deutlich erkennen, dass die Empfindlichkeit einer und derselben Elektrode für eine bestimmte Lichtstärke zu verschiedenen Zeiten recht verschieden gefunden werden kann; als eine, vielleicht nicht als die einzige Ursache kann der oft lange nachhaltende Einfluss vorhergehender Belichtungen angegeben werden.

---

[1]) Ich bin bei diesen zu vorläufiger Orientierung dienenden Versuchen nicht darauf ausgegangen, besonders grosse Lichtempfindlichkeit zu erzielen, und möchte nur erwähnen, dass ebendieselbe Elektrode, die in sämtlichen unter § 5 angeführten Versuchen gedient hatte, nach ein paar Tagen Rast dem Lichte einer 3 m entfernten Hefnerschen Amylacetatlampe ausgesetzt wurde. Das Potential (— 0·345 Volt im Dunkeln) wuchs durch mehr als eine halbe Stunde um 0·000435 Volt pro Minute.

Es ist von Interesse, die hier verwendeten Lichtmengen mit den zur normalen Exposition einer Trockenplatte erforderlichen zu vergleichen. Hurter und Driffield geben als äusserste Grenzen der normalen Exposition (das Beispiel ist aus Eders Handbuch I, 1, S. 309 entnommen) für eine Trockenplatte 16 und 2000 $\frac{\text{Kerzen, Sekunden}}{\text{Meter}^2}$ an, innerhalb dieses Intervalls nimmt die Dichtigkeit des Silberniederschlages annähernd proportional dem Logarithmus der Exposition zu. Durch eine 3 m entfernte Kerze würde die unterste Grenze der normalen Exposition von 16 $\frac{\text{Kerzen, Sekunden}}{\text{Meter}^2}$ in 2′ 24″ erreicht werden. Eine solche Exposition würde eine Zunahme des Potentials um 0·00104 Volt, also um einen sehr leicht wahrnehmbaren Betrag herbeiführen.

In anderer Hinsicht ist es sehr merkwürdig, dass eine und dieselbe Elektrode trotz langen Ruhens unter Lichtabschluss sehr verschiedene Potentiale und doch ähnliche Empfindlichkeit haben kann.

Mit derselben Elektrode, welche zu der durch die Figur dargestellten Versuchsreihe gedient hatte, wurden auch Versuche in $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure angestellt. In diesem Elektrolyten wurden deutlich gekrümmte Potentialkurven erhalten. Da die wenigen Versuche noch keine Gesetzmässigkeit ersehen lassen, verzichte ich auf die Wiedergabe derselben und erwähne nur beispielshalber, dass das Potential einer Elektrode bei 1·78 $K.M^{-2}$ Belichtungsintensität erst rasch, dann immer langsamer binnen 6 Stunden auf $+0{\cdot}1012$ Volt stieg. In destilliertem Wasser gewaschen und in Bromkalilösung zurückgebracht, behielt die Elektrode ein hohes Potential, noch nach 4 Tagen betrug dasselbe $-0{\cdot}1520$ Volt; bei Belichtung durch 4 $K.M^{-2}$ stieg ihr Potential nahezu geradlinig $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau} = 0{\cdot}00127\ \frac{\text{Volt}}{\text{Minuten}}\right)$ auf $-0{\cdot}0528$ Volt. Hier wurde die Potentialbewegung gering und unregelmässig, und selbst doppelte und vierfache Intensitäten erzielten nur schwache Effekte[1]).

7. In dieser Abhandlung ist mitgeteilt worden:

a) dass das Potential mit Bromsilber überzogener und geeignet polarisierter Platinelektroden, welche in Elektrolyte tauchen, selbst durch geringe Lichtmengen beträchtlich erhöht wird;

b) dass das Potential dieser Elektroden, wenn Bromkali als Elektrolyt verwendet wird, der Dauer der Belichtung proportional steigt, und dass diesem regelmässigen Ansteigen scheinbar unvermittelt eine Periode geringer Potentialbewegung folgt;

c) dass die Empfindlichkeit der Elektroden bei lange dauernder Belichtung für kleine Lichtstärken bedeutender ist als für grosse.

Ich behalte mir die Fortsetzung der Versuche vor, dabei sollen auch andere Substanzen, nicht nur Silberhalogene, in Anwendung kommen.

---

[1]) Es mag bemerkt werden, dass die Elektroden sogar während des Durchgangs eines anodisch polarisierenden Stromes alsbald gegen auffallendes Licht reagieren. Eine noch nicht völlig formierte Elektrode (von $-0{\cdot}57$ Volt ursprünglichem Potential) wurde so polarisiert, dass sie bei geschlossenem Stromkreise schwach positiv war; beim Belichten durch eine in der Nähe aufgestellte Gasflamme ging die Stärke des polarisierenden Stromes zurück, ein Zeichen, dass durch das Licht eine Gegenkraft geweckt wurde.

Graz, Physikalisches Institut, April 1894.

Über den Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Stefan Freund.**

Vor einigen Jahren haben H. Goldschmidt und H. Stöcker[1]) Versuche angestellt, die von ihnen gewonnenen drei Homobenzhydrylamine, $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH.NH_2$, in ihre optisch aktiven Komponenten zu spalten, um über den Einfluss der Stellung der Methylgruppe auf das Drehungsvermögen Aufschluss zu erhalten. Die Spaltung der inaktiven Produkte war damals nicht gelungen. Wir haben diese Versuche von neuem aufgenommen, doch ohne ein besseres Resultat zu erzielen. Trotz mannigfacher Abänderungen, auf die wir hier nicht eingehen wollen, gelang es uns nicht, die Spaltung der weinsauren und äpfelsauren Salze zu bewerkstelligen. Bemerkt sei hier nur, dass das *p*-Homobenzhydrylamin, das früher als Flüssigkeit beschrieben wurde, bei starker Abkühlung zu weissen, strahlenförmig angeordneten Nadeln erstarrte, welche bei 33° schmolzen.

Wir schlugen darauf einen anderen Weg ein, um den Einfluss der Stellungsisomerie auf das Drehungsvermögen zu studieren. Optisch aktive Verbindungen wurden mit stellungsisomeren Radikalen der aromatischen Reihe verknüpft, worauf das Drehungsvermögen der so gewonnenen isomeren Körper bestimmt wurde. Indem wir z. B. vom aktiven Amylalkohol die drei Tolylkarbaminsäureester darstellten, konnten wir beobachten, in welcher Weise die Stellung der Methylgruppe das Drehungsvermögen beeinflusst.

Wir bedienten uns bei unseren Versuchen eines Wildschen Polaristrobometers (grosses Modell) von Pfister und Streit in Bern. Dasselbe gestattete, noch 0·05° sicher abzuschätzen. Als Lichtquelle diente die durch Bromnatrium monochromatisch gelb gefärbte Flamme eines Bunsenbrenners. Das Bromnatrium wurde auf einem Platinlöffel zur Verdampfung gebracht. Das spezifische Gewicht der Chloroformlösungen, mit

[1]) Berichte **24**, 2797.

denen wir fast ausschliesslich arbeiteten, wurde in einem Pyknometer nach Lunge bestimmt. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperaturen des Wägezimmers und der Dunkelkammer, in der die optischen Bestimmungen vorgenommen wurden, möglichst gleich waren.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde nach der bekannten Formel

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l.p.d}$$

berechnet, das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D$ nach der Formel

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D.M}{100}.$$

Hierbei bedeutet:

α der beobachtete Ablenkungswinkel,
l die Länge der Flüssigkeitssäule in Dezimetern,
d die Dichte der Lösung,
p die Gewichtsmenge an aktiver Substanz in 100 Gewichtsteilen der Lösung,
t die Temperatur, bei der das spezifische Gewicht und der Ablenkungswinkel bestimmt wurden,
M das Molekulargewicht der untersuchten optisch aktiven Substanz.

Zur Untersuchung gelangten der Phenylkarbaminsäureester und die drei Tolylkarbaminsäureester des optisch aktiven Amylalkohols, des Menthols und des *r*-Carvoxims, ferner das Benzoyl-*r*-Carvoxim, die drei Toluyl-*r*-Carvoxime, drei Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxime und die drei Brombenzoyl-*r*-Carvoxime, sowie das Phenacetyl-*r*-Carvoxim.

Noch sei bemerkt, dass unsere Arbeit Anfang August 1893 abgeschlossen war, also vor Veröffentlichung der interessanten Untersuchung von A. Binz „über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate“ [1]). Da Herr Binz den Einfluss der Stellungsisomerie nur am *o*- und *p*-Oxybenzylidenfenchylamin und am *o*- und *p*-Methoxybenzylidenfenchylamin studiert hat, halten wir die Veröffentlichung unserer Resultate nicht für überflüssig.

Derivate des optisch aktiven Amylalkohols $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!CHOH.$

Zur Verwendung kam ein Präparat aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz. Die Prüfung des Drehungsvermögens gab folgendes Resultat:

$d = 0{\cdot}8153$; $t = 21°$; $\alpha = -7{\cdot}0°$; $l = 2\,\text{dm}$.

$[\alpha] = -4{\cdot}29°$.

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 723.

Phenylkarbaminsaures Amyl $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.O.CONH.C_6H_5$.

Der Körper wurde aus dem Alkohol und Phenylisocyanat bereitet. Er bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 30—31° [1]).

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·4348 g Substanz; 43·9616 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}2478$; $d = 1{\cdot}4465$; $t = 23°$; $\alpha = +0{\cdot}70$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +4{\cdot}19°$,
$[M]_D = +8{\cdot}67°$.

o-Tolylkarbaminsaures Amyl $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.OCONH.C_6H_4(CH_3)$.

Das aus Amylalkohol und *o*-Tolylisocyanat bereitete Präparat bildet farblose Nadeln, welche bei 26·5° schmelzen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·3738 g Substanz; 42·1815 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}3277$; $d = 1{\cdot}4438$; $t = 23{\cdot}5°$; $d = +0{\cdot}45°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +2{\cdot}66°$,
$[M]_D = +5{\cdot}88°$.

m-Tolylkarbaminsaures Amyl $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.O.CONH.C_6H_4(CH_3)$.

Aus dem Alkohol und *m*-Tolylisocyanat bereitet. Die Verbindung ist ein fast farbloses, zähflüssiges Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5072 g Substanz; 44·7470 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}3058$; $d = 1{\cdot}4445$; $t = 23{\cdot}5°$; $\alpha = +0{\cdot}65$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +3{\cdot}85°$,
$[M]_D = +8{\cdot}51°$.

p-Tolylkarbaminsaures Amyl $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH.OCONH.C_6H_4.CH_3$.

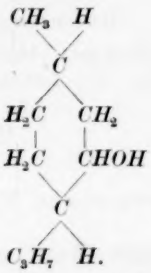
Die aus dem Alkohol und *p*-Tolylisocyanat gewonnene Verbindung bildete durchsichtige Blättchen, welche bei 41—42° schmolzen und schon einige Grade unter dem Schmelzpunkt erweichten.

[1]) Bezüglich der näheren Angaben über die Bereitung der von uns dargestellten Präparate, ihre Eigenschaften und Analysen sei auf die Dissertation von Stefan Freund (Zürich 1894) verwiesen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5162 g Substanz; 45·1707 g Chloroform;
$p = 5·2765$; $d = 1·4447$; $t = 23°$; $\alpha = +0·75°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +4·47°$.
$[M]_D = +9·88°$.

Derivate des Menthols



Als Ausgangsmaterial diente reines Menthol vom Schmelzpunkt 42°.

Phenylkarbaminsaures Menthyl $C_{10}H_{19}.O.CONH.C_6H_5$.

Der schon von Leuckart[1]) beschriebene Körper wurde aus Menthol und Phenylisocyanat bereitet. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet er weisse, seideglänzende, büschelförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 111°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5807 g Substanz; 43·4327 g Chloroform;
$p = 5·6085$; $d = 1·4486$ g; $t = 20°$; $\alpha = -13·8°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = -77·21°$,
$[M]_D = -212·33°$.

o-Tolylkarbaminsaures Menthyl $C_{10}H_{19}.O.CONH-C_6H_4-CH_3$.

Die aus Menthol und *o*-Tolylisocyanat gewonnene Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in weissen, stark glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 70° erhalten.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5876 g Substanz; 43·4902 g Chloroform;
$p = 5·6157$: $d = 1·4436$; $t = 21°$; $\alpha = -11·75°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = -65·88°$,
$[M]_D = -190·39°$.

---

[1]) Berichte **20**, 114.

m-Tolylkarbaminsaures Menthyl $C_{10}H_{19}.O.CONH-C_6H_4-CH_3$.

Der aus Menthol und *m*-Tolylisocyanat bereitete Körper wurde anfänglich als Öl erhalten. Nach wochenlangem Stehen erstarrte dieses zu weissen Prismen vom Schmelzpunkt 47°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·6162 g Substanz; 44·2766 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}5791$; $d = 1{\cdot}4428$; $t = 21{\cdot}5°$; $\alpha = -12{\cdot}65°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = -71{\cdot}43°$,
$[M]_D = -206{\cdot}44°$.

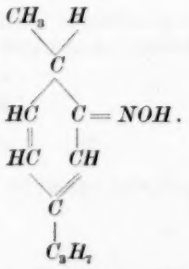
p-Tolylkarbaminsaures Menthyl $C_{10}H_{19}O.CONH-C_6H_4-CH_3$.

Die in analoger Weise mittels *p*-Tolylisocyanat bereitete Verbindung wird durch successives Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Petroläther in glänzenden, weissen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 93° gewonnen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5927 g Substanz; 43·5597 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}6177$; $d = 1{\cdot}4437$; $t = 21°$; $\alpha = -12{\cdot}90°$; $l = 2{\cdot}2\,dm$.
$[\alpha]_D = -72{\cdot}30°$,
$[M]_D = -208{\cdot}94°$.

Derivate des *r*-Carvoxims



Das Carvoxim, das aus gewöhnlichem (rechtsdrehendem) Carvol und Hydroxylamin bereitet war, wurde durch die Bestimmung des Drehungsvermögens auf seine Reinheit geprüft.

2·4745 g Substanz; 22·6733 g absoluter Alkohol;
$p = 9{\cdot}8398$; $d = 0{\cdot}8104$ g; $t = 20°$; $\alpha = +6{\cdot}95°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = 39{\cdot}62°$.

Wallach fand für *r*-Carvoxim in ungefähr gleich stark konzentrierter, alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = 39{\cdot}71°$ [1]).

[1]) Ann. **246**, 227.

Carbanilido-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NO.CONH.C_6H_5$.

Dieser von H. Goldschmidt und W. Schulthess[1]) zuerst dargestellte Körper, der durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf eine Lösung von *r*-Carvoxim in Benzol bereitet wird, bildet in reinem Zustand glänzende, durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 133°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

I. 3·8513 g Substanz; 45·7695 g Chloroform;
$p = 7·7614$; $d = 1·4582$; $t = 16°$; $\alpha = +8·25°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +33·34°$.

II. 1·3852 g Substanz; 49·5315 g Chloroform;
$p = 2·7205$; $d = 1·4773$; $t = 18°$; $\alpha = +2·80°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +31·67°$.
$[M]_D = +89·94°$.

Diese zwei Bestimmungen zeigen, dass das Drehungsvermögen des Carbanilido-*r*-Carvoxims in hohem Masse von der Konzentration der Lösung abhängt, ferner, dass der Körper zu jener Klasse optisch aktiver Verbindungen gehört, die in verdünnter Lösung ein schwächeres Drehungsvermögen besitzen, als in konzentrierter. Ähnlich verhielten sich die drei Carbotoluido-*r*-Carvoxime. Bei der Vergleichung der Drehungsvermögen wurden daher nur die unter II. angegebenen Zahlen berücksichtigt, welche sich auf Lösungen von möglichst gleicher Konzentration beziehen.

Carbo-*o*-Toluido-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCONH-C_6H_4-CH_3$.

Die Darstellung ist dieselbe, wie bei der oben beschriebenen Verbindung, nur ist das Phenylisocyanat durch *o*-Tolylisocyanat zu ersetzen. Durchsichtige, grosse Prismen, die bei 107° erweichen und bei 111—112° schmelzen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

I. 3·8622 g Substanz; 45·5971 g Chloroform;
$p = 7·8088$; $d = 1·4557$; $t = 16°$; $\alpha = +7·05°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +28·19°$.

II. 1·3607 Substanz; 48·0350 g Chloroform;
$p = 2·7547$; $d = 1·4755$; $t = 18°$; $\alpha = +2·45°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha_D] = +27·40°$,
$[M]_D = +81·65°$.

[1]) Ber. **22**, 3104.

Carbo-*m*-Toluido-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}NOCONH-C_6H_4-CH_3$.

Das aus Carvoxim und *m*-Tolylcyanat bereitete Präparat bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 141—142°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

I. 3·8493 g Substanz; 46·0468 g Chloroform;
$p = 7·7146$; $d = 1·4560$; $t = 15·5°$; $\alpha = +7·40$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +29·94°$ [1]).

II. 1·2562 g Substanz; 44·5861 g Chloroform;
$p = 2·7402$; $d = 1·4763$; $t = 18°$; $\alpha = +2·65°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +29·79°$,
$[M]_D = +88·77°$.

Carbo-*p*-Toluido-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCONH-C_6H_4-CH_3$.

Der Körper, der aus Carvoxim und *p*-Tolylisocyanat bereitet war, bildet prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

I. 4·7743 g Substanz; 45·7554 g Chloroform;
$p = 9·4485$ g; $d = 1·4425$; $t = 16°$; $\alpha = +9·75°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +32·52°$.

II. 1·3858 g Substanz; 49·7403 g Chloroform;
$p = 2·7106$; $d = 1·4723$; $t = 20°$; $\alpha = +2·70°$; $l = 2·2$ dm.
$[\alpha]_D = +30·75°$,
$[M]_D = +91·64°$.

Zusammenstellung des spezifischen und molekularen Drehungsvermögens der Phenyl- und Tolylkarbaminsäureester.

Derivate des Amylalkohols, $[\alpha]_D = -4·29°$.

	Phenylkarbaminsaures Amyl	*o*-Tolylkarbaminsaures Amyl	*m*-Tolylkarbaminsaures Amyl	*p*-Tolylkarbaminsaures Amyl
$[\alpha]_D$	+4·19°	+2·66°	+3·85°	+4·47°
$[M]_D$	+8·67	+5·88	+8·51	+9·88

Derivate des Menthols, $[\alpha]_D = -50·1°$ und $-49·4°$ [2]).

	Phenylkarbaminsaures Menthyl	*o*-Tolylkarbaminsaures Menthyl	*m*-Tolylkarbaminsaures Menthyl	*p*-Tolylkarbaminsaures Menthyl
$[\alpha]_D$	−77·21°	−65·88°	−71·43°	−72·30°
$[M]_D$	−212·33	−190·39	−206·44	−208·94

[1]) Die Genauigkeit dieser Zahl ist zweifelhaft, da die Lösung nicht ganz farblos war und daher keine ganz genaue Einstellung erlaubte.

[2]) Für 10prozentige und 5prozentige alkoholische Lösungen: Arth, Ann. de chim. et phys. (6) **7**, 438. 1886.

Derivate des *r*-Carvoxims, $[\alpha]_D = +39{\cdot}62°$.

	Carbanilido-*r*-Carvoxim	Carbo-*o*-Toluido-*r*-Carvoxim	Carbo-*m*-Toluido-*r*-Carvoxim	Carbo-*p*-Toluido-*r*-Carvoxim
$[\alpha]_D$	$+31{\cdot}67°$	$+27{\cdot}40°$	$+29{\cdot}79°$	$+30{\cdot}75°$
$[M]_D$	$+89{\cdot}94$	$+81{\cdot}65$	$+88{\cdot}77$	$+91{\cdot}64$

Aus diesen Versuchsergebnissen geht folgendes hervor:

1. Die isomeren Tolylkarbaminsäureester zeigen in allen drei untersuchten Reihen ein verschiedenes Drehungsvermögen.

2. In sämtlichen Reihen besitzt die Orthoverbindung das schwächste, die Paraverbindung das stärkste Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen der Metaverbindungen liegt stets näher zur Paraverbindung, als zur Orthoverbindung.

3. Der Eintritt von Methyl in den Benzolkern der Phenylkarbaminsäureester bewirkt eine Erniedrigung des spez., wie des Molekulardrehungsvermögens, wenn er in der Ortho- oder der Metastellung erfolgt, und zwar ist, wie schon aus 2. hervorgeht, die Erniedrigung eine bedeutend stärkere bei der Orthosubstitution. Die Substitution an der Parastelle bewirkt in der Amyl- und Carvoximreihe eine nicht bedeutende Vergrösserung, in der Mentholreihe eine kleine Verminderung des molekularen Drehungsvermögens.

Um festzustellen, ob sich derartige Gesetzmässigkeiten auch für andere Gruppen stellungsisomerer Körper erkennen lassen, wurden drei Reihen isomerer Substitutionsprodukte des Benzoyl-*r*-Carvoxims, $C_{10}H_{14}:NO.COC_6H_5$, untersucht. Hierbei zeigte es sich, dass sich zwar, Punkt 1. entsprechend, für die Glieder isomerer Reihen stets eine Verschiedenheit der Drehungsvermögen nachweisen liess, hingegen lassen sich die unter 2. und 3. besprochenen Eigentümlichkeiten nur bei den Homologen der Phenylkarbaminsäureester, nicht aber bei den Substitutionsprodukten des Benzoylcarvoxims beobachten.

Benzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCOC_6H_5$.

Das Benzoylcarvoxim, das zuerst von Goldschmidt und Zürrer[1]) dargestellt wurde, ist schon von Wallach und Conrady[2]) optisch untersucht worden. Für eine Chloroformlösung von 5·765 % Gehalt an Benzoylcarvoxim wurde bei 17° des spezifischen Drehungsvermögens zu $+26{\cdot}47°$ gefunden.

[1]) Berichte **18**, 1730.

[2]) Ann. **252**, 149.

Da wir das Drehungsvermögen dieses Körpers mit demjenigen der Toluylcarvoxime vergleichen wollten und letztere in Lösungen von 9—10 % zur Untersuchung gelangt waren, so haben wir das Drehungsvermögen des Benzoylcarvoxims nochmals bei einer entsprechenden Konzentration bestimmt. Das aus Benzoylchlorid und *r*-Carvoxim bereitete Präparat stellte, aus Petroläther umkrystallisiert, weisse Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 97° vor.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

4·4766 g Substanz; 44·6854 g Chloroform;
$p = 9{\cdot}1058$ g; $d = 1{\cdot}4426$ g; $t = 18{\cdot}5°$; $\alpha = +7{\cdot}70°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.

$$[\alpha]_D = +26{\cdot}64°,$$
$$[M]_D = +71{\cdot}66°.$$

Aus diesem Resultat ist zu ersehen, dass das Drehungsvermögen des Benzoylcarvoxims von der Konzentration der Lösung nur unbedeutend beeinflusst wird, denn der von uns gefundene Wert stimmt mit dem von Wallach und Conrady für eine viel schwächere Lösung gefundenen fast völlig überein.

Die drei Toluylcarvoxime und das Phenacetylcarvoxim.

o-Toluyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NO.CO-C_6H_4-CH_3$.

Der Körper wurde, wie fast alle analogen Carvoximverbindungen, durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Carvoxim und dem entsprechenden Säurechlorid in Petrolätherlösung auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung vorbei ist, bereitet. Die Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther durchsichtige, farblose, verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 64°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

5·1948 g Substanz; 51·3058 g Chloroform;
$p = 9{\cdot}1942$; $d = 1{\cdot}4423$; $t = 15{\cdot}5°$; $\alpha = +7{\cdot}90°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.

$$[\alpha]_D = +27{\cdot}08°,$$
$$[M]_D = +76{\cdot}64°.$$

m-Toluyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCO-C_6H_4-CH_3$.

Die Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther durchsichtige, farblose, büschelförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 79°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

5·7405 g Substanz; 51·5675 g Chloroform;
$p = 10·0169$; $d = 1·4363$; $t = 15·5°$; $\alpha = +8·50$; $l = 2·2$ dm.

$$[\alpha]_D = +26·86°,$$
$$[M]_D = +76·01°.$$

p-Toluyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCO-C_6H_4-CH_3$.

Die Verbindung krystallisiert aus Petroläther in flachen, durchsichtigen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

3·9325 g Substanz; 38·3749 g Chloroform;
$p = 9·2950$; $d = 1·4395$; $t = 15·5°$; $\alpha = +6·90°$; $l = 2·2\,dm$.

$$[\alpha]_D = +23·44°,$$
$$[M]_D = +66·34°.$$

Phenacetyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NOCO.CH_2.C_6H_5$.

Die Reindarstellung dieses Körpers bot Schwierigkeiten, da er ein nicht destillierbares Öl ist. Er wurde durch Einwirkung von Phenacetylchlorid, $C_6H_5.CH_2.COCl$ (1 Mol.), auf die ätherische Lösung von Carvoxim (2 Mol.) erhalten. Die nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen salzsauren Carvoxims erhaltene Ätherlösung wurde im Vakuum verdunstet. Hierbei blieb das Phenacetylcarvoxim als wasserhelles Öl zurück. Es enthielt, wie aus der Stickstoffbestimmung hervorging (5·48 % *N* gef., 4·94 % *N* berechnet), noch etwas Carvoxim. Da eine vollständige Reinigung sich nicht ermöglichen liess, so wurde dieses Präparat untersucht.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

3·8116 g Substanz; 45·1768 g Chloroform;
$p = 7·7806$; $d = 1·4378$; $t = 22°$; $\alpha = +10·00°$; $l = 2·2$ dm.

$$[\alpha]_D = +40·63°,$$
$$[M]_D = +114·98°.$$

Da das spezifische Drehungsvermögen des Carvoxims +39·62 ist, also kleiner, so muss das Drehungsvermögen der reinen Phenacetylverbindung noch grösser als 40·63° sein.

Die drei Brombenzoyl-*r*-Carvoxime.

o-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NO.CO-C_6H_4-Br$.

Das aus *o*-Brombenzoylchlorid (Siedep. 128—132° bei 12 mm Druck) und *r*-Carvoxim durch Erwärmen äquivalenter Mengen in Benzollösung

bereitete Präparat bildet nach successivem Umkrystallisieren aus Ligroïn und Alkohol lange, durchsichtige, farblose Nadeln, welche bei 96·5° schmelzen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5846 g Substanz; 44·6769 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}4687$; $d = 1{\cdot}4729$; $t = 22°$; $\alpha = +4{\cdot}60°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +25{\cdot}96°$,
$[M]_D = +90{\cdot}34°$.

m-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}{:}NOCO-C_6H_4-Br$.

Die Verbindung wurde aus *m*-Brombenzoylchlorid (Siedep. 124—126° bei 8 mm Druck) und Carvoxim dargestellt. Das mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisierte Produkt bildete feine, weisse, durchsichtige Nädelchen vom Schmelzpunkt 142—143°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5901 g Substanz; 44·3902 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}5132$; $d = 1{\cdot}4692$; $t = 23{\cdot}5°$; $\alpha = +3{\cdot}25°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +18{\cdot}24°$,
$[M]_D = +63{\cdot}48°$.

p-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}{:}NO.CO-C_6H_4-Br$.

Das aus *p*-Brombenzoylchlorid [1]) und *r*-Carvoxim (Benzollösung) bereitete Präparat bildet, aus Ligroïn umkrystallisiert, zu Büscheln gruppierte, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 72°.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·5581 g Substanz; 43·9825 g Chloroform;
$p = 5{\cdot}4965$; $d = 1{\cdot}4709$; $t = 23°$; $\alpha = +2{\cdot}65°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = +14{\cdot}90°$,
$[M_D] = +51{\cdot}85°$.

Die drei Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxime.

o-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxime $C_{10}H_{14}{:}NO.CO-C_6H_4-NO_2$.

Diese Verbindung haben wir nach zwei verschiedenen Methoden bereitet. Einmal wurden gleiche Moleküle Oxim und *o*-Nitrobenzoyl-

[1]) Das Brombenzoylchlorid siedet bei 7 mm Druck bei 126 bis 127°. Den Schmelzpunkt des in weissen, prächtigen Nadeln krystallisierenden Körpers fanden wir bei 38—39°, während er bisher bei 30° angegeben war.

chlorid in Benzollösung bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung gekocht. Nach dem zweiten Verfahren liessen wir 2 Mol. Carvoxim (in Benzollösung) mit einem Molekül *o*-Nitrobenzoylchlorid in der Kälte reagieren und filtrierten vom ausgeschiedenen salzsauren Carvoxim ab. In beiden Fällen erhielten wir ein und dasselbe Produkt, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Weingeist durchsichtige, farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 103° bildete. Präparate von beiden Darstellungen wurden auf ihr Drehungsvermögen geprüft.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

I. 2·0734 g Substanz; 41·9991 g Chloroform;
$p = 4{\cdot}7044$; $d = 1{\cdot}4690$; $t = 20°$; $\alpha = \pm 0{\cdot}0°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = \pm 0{\cdot}0°$.

II. 2·1262 g Substanz; 44·5270 g Chloroform;
$p = 4{\cdot}5575$; $d = 1{\cdot}4647$; $t = 23°$; $\alpha = \pm 0{\cdot}0$; $l = 2{\cdot}2$ dm.
$[\alpha]_D = \pm 0{\cdot}0°$.

Demnach ist das *o*-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim unter den von uns angewandten Bedingungen inaktiv.

Wir haben uns überzeugt, dass die bei 103° schmelzende Verbindung wirklich ein Derivat des *r*-Carvoxims ist. Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge liess es sich nämlich in *o*-Nitrobenzoësäure und ein Carvoxim spalten, das bei 72° schmolz (der Schmelzpunkt des inaktiven Carvoxims liegt bei 93°) und dessen optische Untersuchung Rechtsdrehung ergab.

Um festzustellen, ob das *o*-Nitrobenzoylcarvoxim sich bei anderen Temperaturen ebenso verhalte, haben wir das 2·2 dm-Rohr des Polaristrobometers mit einem mit fester Kohlensäure gefüllten Samtmantel umgeben. Unter diesen Umständen zeigte die Lösung eine schwache Linksdrehung von ca. — 0·6°. Wurde die Kohlensäure entfernt, so nahm die Drehung rasch ab. Bei Zimmertemperatur verhielt sich die Lösung wieder völlig inaktiv.

m-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}:NO.CO-C_6H_4-NO_2$.

Es wurde aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Carvoxim durch Erwärmen in Benzollösung bereitet. Der Körper wird durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in durchsichtigen, wasserhellen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·2444 g Substanz; 46·7120 g Chloroform;
$p = 4{\cdot}5845$; $d = 1{\cdot}4625$; $t = 23{\cdot}5°$; $\alpha = +3{\cdot}05°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.

$$[\alpha]_D = +20{\cdot}68°,$$
$$[M]_D = +64{\cdot}94°.$$

p-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim $C_{10}H_{14}{:}NO.CO{-}C_6H_4{-}NO_2$.

Das in analoger Weise mittels *p*-Nitrobenzoylchlorid gewonnene *p*-Nitrobenzoylcarvoxim bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, durchsichtige Blättchen, welche bei 102° schmelzen.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

2·2399 g Substanz; 46·8285 g Chloroform;
$p = 4{\cdot}5648$; $d = 1{\cdot}4656$; $t = 22{\cdot}5°$; $\alpha = +2{\cdot}55°$; $l = 2{\cdot}2$ dm.

$$[\alpha]_D = +17{\cdot}33°,$$
$$[M]_D = +54{\cdot}42°.$$

Zusammenstellung des spezifischen und molekularen Drehungsvermögens der substituierten Benzoyl-*r*-Carvoxime.

Name der Verbindung	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Benzoyl-*r*-Carvoxim	+ 26·64	+ 71·66
o-Toluyl-*r*-Carvoxim	+ 27·08	+ 76·64
m- „ „ „	+ 26·86	+ 76·01
p- „ „ „	+ 23·44	+ 66·34
Phenacetyl-*r*Carvoxim	+ 40·63	+ 114·98
o-Brombenzoyl-*r*-Carvoxim	+ 25·96	+ 90·34
m- „ „ „	+ 18·24	+ 63·48
p- „ „ „	+ 14·90	+ 51·85
o-Nitrobenzoyl-*r*-Carvoxim	± 0·0	± 0·0
m- „ „ „	+ 20·68	+ 64·94
p- „ „ „	+ 17·33	+ 54·42

Betrachtet man diese Zahlen, so sieht man sofort, dass ebenso, wie bei den isomeren Tolylkarbaminsäureestern von Amylalkohol, Menthol und Carvoxim, auch bei den isomeren Substitutionsprodukten des Benzoyl-*r*-Carvoxims eine mitunter sehr bedeutende Verschiedenheit der Drehungsvermögen wahrnehmbar ist. Einzig in der Reihe der Toluylcarvoxime zeigen die Ortho- und die Metaverbindung nahezu gleiches Drehungsvermögen, während die Paraverbindung wesentlich schwächer dreht.

Bei den Tolylkarbaminsäureestern haben wir gezeigt, dass das Drehungsvermögen von der Orthoverbindung gegen die Paraverbindung ansteigt. Bei den substituierten Benzoylcarvoximen ist von einer derartigen Gesetzmässigkeit nichts wahrnehmbar. Bei den Toluylcarvoximen

drehen, wie schon erwähnt, die Ortho- und die Metaverbindung fast gleich stark und stärker als die Paraverbindung, in der Reihe der Brombenzoylcarvoxime besitzt die Orthoverbindung das grösste, die Paraverbindung das kleinste Drehungsvermögen, bei den Nitrobenzoylcarvoximen dreht die Metaverbindung am stärksten, während die Orthoverbindung — bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens — inaktiv ist.

Eine eigentümliche Zahlenregelmässigkeit, die vielleicht nur zufällig ist, ergiebt sich, wenn man in den drei Reihen kernsubstituierter Benzoylcarvoxime die Differenzen der spezifischen Drehungsvermögen der zusammengehörigen Meta- und Paraverbindungen betrachtet. Wie aus der folgenden kleinen Tabelle hervorgeht, sind diese Differenzen in allen drei Reihen gleich gross.

	Toluylcarvoxime	Brombenzoylcarvoxime	Nitrobenzoylcarvoxime
Metareihe	+ 26·86	+ 18·24	+ 20·68
Parareihe	+ 23·44	+ 14·90	+ 17·33
Differenz	3·42	3·34	3·35

Vergleicht man das Benzoylcarvoxim mit seinen Substitutionsprodukten, so ist, ob man nun die spezifischen oder die molekularen Drehungsvermögen in Betracht zieht, keinerlei Regelmässigkeit zu erkennen. Manchmal ist das Drehungsvermögen des Substitutionsproduktes grösser in anderen Fällen ist es kleiner, als das des Benzoylcarvoxims.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Phenacetylcarvoxim. Sein Drehungsvermögen ist bedeutend grösser, als das seiner Isomeren, der drei Toluylcarvoxime. Vergleicht man das Phenacetylcarvoxim etwa mit *p*-Toluylcarvoxim, so sieht man, dass trotz der Ähnlichkeit der beiden Formeln das Drehungsvermögen sehr wesentlich davon beeinflusst wird, ob die Carbonylgruppe mit methylsubstituiertem Phenyl oder mit phenylsubstituiertem Methyl verbunden ist:

p-Toluylcarvoxim $C_{10}H_{14}:NO.CO.C_6H_4.CH_3\,p\,[\alpha]_D = + 23{\cdot}44,$
Phenylacetylcarvoxim $C_{10}H_{14}:NO.COCH_2.C_6H_5\;\;[\alpha]_D = + 40{\cdot}63.$

Im einen Fall ist das Drehungsvermögen kleiner, als das des Benzoylcarvoxims ($[\alpha]_D = 26{\cdot}64$), im anderen erheblich grösser.

Ein gewisses Interesse bietet auch die Vergleichung des Phenacetylcarvoxims mit dem Karbanilidokarvoxim. Wie man aus den Formeln dieser beiden Körper

$C_{10}H_{14}:NO.CO.CH_2.C_6H_5$
Phenacetylcarvoxim
$C_{10}H_{14}:NO.CONH.C_6H_5$
Karbanilidocarvoxim

ersieht, hat man es mit zwei ähnlich konstituierten Verbindungen zu thun. In beiden ist der Phenylrest mit dem Carvoxim durch eine zweigliederige Kette verknüpft. Die beiden Reste $C_6H_5.CH_2CO$ — und $C_6H_5.NH.CO$ — unterscheiden sich in den Molekulargewichten (119 und 120) nur um 1; trotzdem differieren die Drehungsvermögen (40·63 und 33·34) sehr erheblich. Vergleicht man die Drehungsvermögen der beiden Körper mit dem des Benzoylcarvoxims, $C_{10}H_{14}:NOCO.C_6H_5$ ($[\alpha] = 26·64$), von dessen Molekül der Carvoximrest mit dem Phenyl nur durch die Carbonylgruppe verbunden ist, so sieht man, dass die Verlängerung der Kette jedesmal eine Verstärkung des Drehungsvermögens hervorbringt. Ob eine weitere Analogie zwischen dem Phenacetyl- und dem Karbanilidocarvoxim besteht, wird sich vielleicht durch das Studium der den Carbotoluidocarvoximen entsprechenden Homologen des Phenacetylcarvoxims, $C_{10}H_{14}:NO.COCH_2.C_6H_4.CH_3$ entscheiden lassen.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Über den osmotischen Druck von Lösungen von endlicher Konzentration[1].

Von

Thomas Ewan.

Im Jahre 1885 hat van't Hoff[2]) gezeigt, dass die Gleichung $PV = RT$, die den Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Volumen eines vollkommenen Gases zum Ausdruck bringt, ebenfalls für den osmotischen Druck einer Lösung gültig ist. Gleichwohl steht das Verhalten der meisten Lösungen nicht strikt im Einklange mit dieser Gleichung, und so bezweckt die vorliegende Mitteilung, gewisse Faktoren in Rechnung zu ziehen, die in der einfachen Gleichung $PV = RT$ nicht berücksichtigt sind, und so zu einer Formulierung zu gelangen, die der Wahrheit näher kommt.

Der wichtigste dieser Faktoren ist, wie van't Hoff gezeigt hat, die Verdünnungswärme der Lösungen. Er sagt[3]), nachdem er darauf hingewiesen, dass die Gleichung $PV = RT$ sowohl für Gase als für Lösungen Gültigkeit hat: „Es beschränkt sich nur auch hier noch die Anwendung in gleicher Weise, wie dies im Falle der gasigen Körper geboten war, und soweit sind sich diese beiden Zustände der Materie analog, dass der Grund für die Einschränkung in beiden Fällen absolut der gleiche ist. Sobald die Konzentration, sei es bei Gasen, sei es bei gelösten Körpern, derartig wird, dass die gegenseitige Wirkung der Teilchen nicht länger zu vernachlässigen ist, machen sich im ersteren Falle, wie wir wissen, die Abweichungen bemerklich, und ebenso ist unter diesen Umständen auch die Schlussfolgerung, auf die die für die Lösung abgeleiteten Gesetze basiert sind, nicht mehr zulässig. Fügen wir hinzu, dass bei Lösungen eine leicht sichtbar zu machende Erscheinung das Vorhandensein der gegenseitigen Wirkung der Teilchen verrät; es erzeugen diese Wirkungen während des Vorganges der Verdün-

[1]) Teilweise bereits im Dezember 1893 der Manchester Literary and Philosoph. Society mitgeteilt.

[2]) K. Svenska Vet. Ak. Handlingar **21**, Nr. 17. 1885.

[3]) Loc. cit.

nung innere Arbeitsleistungen, die sich in ihrem thermischen Äquivalent manifestieren; folglich gelten die dargelegten Gesetze für so weit verdünnte Lösungen, dass die Verdünnungswärme zu vernachlässigen ist."

Indem ich die Verdünnungswärme der Lösungen und die beim Verdünnen auftretenden Volumänderungen in Rechnung zog, erhielt ich gewisse Gleichungen für die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Temperatur, Volumen und Verdünnungswärme, die so geartet sind, dass sie, wenn die Verdünnungswärme und die Volumänderungen null sind, mit den bereits von van't Hoff erhaltenen Gleichungen identisch werden.

Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Temperatur.

Der osmotische Druck einer Lösung lässt sich nicht genau direkt messen, er lässt sich aber aus dem Dampfdrucke oder dem Gefrierpunkte der Lösung berechnen.

Das Verhältnis zwischen dem osmotischen Drucke und dem Dampfdrucke einer Lösung ist zuerst von van't Hoff[1]) angegeben und in der Folge von anderen Autoren wiedergegeben worden, zuerst von Gouy und Chaperon[2]). Die von den letzteren gegebene Formel ist:

$$P\frac{K}{\Delta_0} = \frac{RT}{M_0} ln \frac{p_0}{p},$$

worin $\frac{K}{\Delta_0}$ = Volumverminderung einer sehr grossen Menge der Lösung, wenn 1 g des Lösungsmittels aus ihr herausgenommen ist,

M_0 = Molekulargewicht des Lösungsmittels (als Gas),

R = Gaskonstante für 1 g-Mol.,

p_0 = Dampfdruck des Lösungsmittels,
p = Dampfdruck der Lösung, } bei Temperatur T.

P ist der osmotische Druck der Lösung bei T.

Den Koëffizienten K definieren Gouy und Chaperon[3]) durch den Ausdruck[4])

$$K = \frac{\Delta_0}{\Delta_l}\left(1 - \frac{d\Delta_l}{d\omega}\right),$$

worin Δ_0 und Δ_l die Dichten des Lösungsmittels resp. der Lösung sind und ω die Menge Lösungsmittel in der Lösung auf eine gegebene Menge gelöster Substanz ist. Wir können daher $K\frac{M_0}{\Delta_0}$ als die Volumvergrös-

[1]) Études de Dynamique chimique, p. 187.

[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **13**, 120. 1888.

[3]) Ann. Chim. Phys. (6) **12**, 384. 1887.

[4]) Mit etwas veränderter Bezeichnung giebt diesen Ausdruck wieder Dieterici (Wied. Ann. **50**, 68. 1893).

serung betrachten, die eine unendlich grosse Menge der Lösung erfahren würde, wenn M_0 g (= 1 g-Mol.) des Lösungsmittels ihr hinzugesetzt würden.

Setzen wir $K\frac{M_0}{\Delta_0} = v_0$, so haben wir

$$Pv_0 = RT\,ln\,\frac{p_0}{p}. \tag{1}$$

Diese Gleichung ist gültig für Lösungen von irgendwelcher Konzentration, solange der Dampf des Lösungsmittels über der Lösung als vollkommenes Gas betrachtet werden kann.

Der Zusammenhang zwischen dem osmotischen Drucke und dem Gefrierpunkt einer Lösung lässt sich wie folgt erhalten. Nach Kirchhoffs[1]) wohlbekannter Gleichung für den Zusammenhang zwischen der Verdünnungswärme und dem Dampfdrucke einer Lösung haben wir

$$-\frac{\partial Q}{\partial \omega} = \frac{RT^2}{JM_0}\cdot\frac{\partial}{\partial T}\,ln\,\frac{p_0}{p},$$

worin J = dem mechanischen Wärmeäquivalent ist.

$\frac{\partial Q}{\partial \omega}$, die Verdünnungswärme, wird positiv genommen, wenn bei der Verdünnung Wärme entwickelt wird. Sie hängt im allgemeinen von der Temperatur ab, was wir, wie folgt, berücksichtigen. Nehmen wir an, wir hätten ω g Lösungsmittel und 1 g Salz (die aufzulösende Substanz sei, welcher Natur sie sein möge, der Einfachheit halber als „Salz" bezeichnet). Bezeichnen wir die spezifische Wärme der Lösung mit c_l, die des Lösungsmittels mit c_ω und die des Salzes mit c_s. Ist die Lösungswärme von 1 g Salz in ω g Lösungsmittel bei T gleich Q und bei T_1 gleich Q_1, dann haben wir, wie bekannt,

$$Q = Q_1 + [(1+\omega)\,c_l - (c_s + \omega c_\omega)]\,[T_1 - T].$$

Differenzieren wir in Bezug auf ω, so erhalten wir

$$\frac{\partial Q}{\partial \omega} = \frac{\partial Q_1}{\partial \omega} + \left[c_l - c_\omega + (1+\omega)\,\frac{\partial c_l}{\partial \omega}\right][T_1 - T].$$

Wir schreiben bequemer

$$\left[c_l - c_\omega + (1+\omega)\,\frac{\partial c_l}{\partial \omega}\right] = c_L$$

und stellen diesen Wert von $\frac{\partial Q}{\partial \omega}$ in Kirchhoffs Gleichung ein, wonach wir erhalten

[1]) Pogg. Ann. **103**, 177. 1858.

$$\frac{\delta Q_1}{\delta \omega} + c_L (T_1 - T) = - \frac{RT^2}{JM_0} \cdot \frac{\delta}{\delta T} ln \frac{p_0}{p}.$$

T_1 wird am passendsten als die Temperatur genommen, bei der die Verdünnungswärme bestimmt worden ist.

Durch Integrierung der letzten Gleichung erhalten wir

$$ln \frac{p_0}{p} = k + \frac{JM_0}{R} \left[\frac{\delta Q_1}{\delta \omega} \cdot \frac{1}{T} + c_L \left[\frac{T_1}{T} + ln\ T \right] \right]. \qquad (2)$$

Die Konstante k ist von beträchtlicher Wichtigkeit, sie ist unabhängig von der Temperatur, wechselt aber mit der Konzentration der Lösung. Ihr Wert lässt sich wie folgt erhalten. Die zur Schmelzung von 1 g-Mol. des festen Lösungsmittels bei irgendwelcher Temperatur T (bezeichnen wir sie mit w_T) erforderliche Wärme wird durch den Ausdruck

$$w_T = \frac{RT^2}{J} \cdot \frac{d}{dT} ln \frac{p_1}{p}$$

gegeben, worin p_1 der Dampfdruck des festen Lösungsmittels bei T ist und die übrigen Buchstaben ihre frühere Bedeutung haben.

Wir haben ebenfalls

$$w_T = w_0 - (c_0 - c_1)(T_0 - T),$$

worin w_0 = der latenten Schmelzwärme für 1 g-Mol. Lösungsmittel bei T_0,

T_0 = dem Schmelzpunkte des Lösungsmittels.

c_0 und c_1 sind die Wärmekapazitäten für 1 g-Mol. flüssiges, resp. festes Lösungsmittel. Setzen wir $(c_0 - c_1) = c$, so erhalten wir

$$w_0 - c(T_0 - T) = \frac{RT^2}{J} \cdot \frac{d}{dT} ln \frac{p_1}{p_0}.$$

Integrieren wir diese Gleichung zwischen den Grenzen T_0 und T und erinnern wir uns, dass bei T_0 . . . .

$$p_1 = p_0,$$

so bekommen wir

$$ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{J}{R} \left[w_0 \frac{T - T_0}{T_0 T} - c \left(\frac{T - T_0}{T} - ln \frac{T}{T_0} \right) \right]. \qquad (3)$$

Auf dem Gefrierpunkte einer Lösung ist ihr Dampfdruck gleich dem des festen Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur, so dass wir (wenn wir die absolute Temperatur des Gefrierpunktes mit P bezeichnen) haben

$$- \left(ln \frac{p_1}{p_0} \right)_P = \left(ln \frac{p_0}{p} \right)_P.$$

Bei der Temperatur P ist daher die Summe der Ausdrücke auf der rechten Seite der Gleichungen (2) und (3) null, woraus wir den Wert von k erhalten, indem wir schreiben

$$M_0 \frac{\delta Q_1}{\delta \omega} = q \text{ und } M_0 c_L = \gamma$$

$$k=\frac{J}{R}\Big[w_0\frac{T_0-P}{T_0P}-c\frac{T_0-P}{P}-c\,ln\frac{P}{T_0}-\frac{q}{P}-\gamma\Big(\frac{T_1}{P}+ln\,P\Big)\Big]. \quad (4)$$

Führen wir diesen Wert von k in Gleichung (2) ein, so erhalten wir

$$ln\frac{p_0}{p}=\frac{J}{R}\Big[w_0\frac{T_0-P}{T_0P}+q\frac{P-T}{TP}-c\Big(\frac{T_0-P}{P}+ln\frac{P}{T_0}\Big)$$
$$+\gamma\Big(\frac{T_1(T-P)}{PT}+ln\frac{P}{T}\Big)\Big]. \quad (5)$$

Mit Entwicklung von $ln\frac{P}{T_0}$ und $ln\frac{P}{T}$ und unter Vernachlässigung der Glieder jenseits des zweiten Grades lässt diese Gleichung sich schreiben

$$ln\frac{p_0}{p}=\frac{J}{R}\Big[w_0\frac{T_0-P}{T_0P}+q\frac{P-T}{TP}-\frac{c}{2}\Big(\frac{P-T_0}{P}\Big)^2$$
$$-\gamma\Big\{\frac{(T-P)}{T}\cdot\frac{(T_1-P)}{P}-\frac{1}{2}\Big(\frac{T-P}{T}\Big)^2\Big\}\Big]. \quad (5a)$$

Aus Gleichung (1) haben wir

$$ln\frac{p_0}{p}=\frac{Pv_0}{RT}.$$

Substituieren wir dies in (5a), so haben wir den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunkt, nämlich

$$Pv_0=J\Big[w_0T\frac{T_0-P}{T_0P}+q\frac{P-T}{P}-\frac{Tc}{2}\Big(\frac{P-T_0}{P}\Big)^2$$
$$-\gamma\Big\{\frac{(T-P)(T_1-P)}{P}-\frac{T}{2}\Big(\frac{T-P}{T}\Big)^2\Big\}\Big]. \quad (6)$$

Aus den voraufgehenden Gleichungen lassen sich allgemeinere Resultate von Bedeutung gewinnen. Aus Gleichung (5) ist klar, dass $ln\frac{p_0}{p}$ von der Temperatur nur dann unabhängig ist, wenn q und γ beide den Wert 0 besitzen. Mit anderen Worten, v. Babos Gesetz ist nur für Lösungen gültig, deren Verdünnungswärme bei allen Temperaturen null ist.

Durch Kombinieren von Gleichung (1) und (2) erhalten wir

$$Pv_0=RTk+JM_0\Big[\frac{\partial Q_1}{\partial\omega}+c\;(T_1+T\cdot ln\,T)\Big], \quad (7)$$

und daraus durch Differenzierung in Bezug auf T, bei konstanter Konzentration

$$\Big(\frac{\partial(Pv_0)}{\partial T}\Big)_v=Rk+JM_0c_L(ln\,T+1). \quad (8)$$

Wenn $c_L=0$ ist (was bei Rohrzuckerlösungen der Fall zu sein scheint), wird dies zu

$$\Big(\frac{\partial(Pv_0)}{\partial T}\Big)_v=Rk$$

oder wir können schreiben, da v_0 sehr wenig mit der Temperatur wechselt,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{Rk}{v_0} = \text{konst.}$$

Dies Resultat ist ganz analog dem von Ramsay und Young für Dämpfe und Flüssigkeiten erhaltenen. Sie fanden, dass bei konstantem Volumen der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur durch eine Gleichung von der Form $p = bT - a$ dargestellt wird, worin a und b Konstanten sind. Aus dieser erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = b = \text{konst.}$$

Wiederum bekommen wir durch Substitution des in Gleichung (8) gegebenen Wertes von Rk in Gleichung (7)

$$Pv_0 = T\left(\frac{\partial (Pv_0)}{\partial T}\right)_v + JM_0\left(\frac{\partial Q_1}{\partial \omega} + c_L\,(T_1 - T)\right). \qquad (9)$$

$\frac{\partial Q_1}{\partial \omega} + c_L\,(T_1 - T)$ ist die Verdünnungswärme der Lösung bei der Temperatur T. Wenn diese den Wert 0 hat, so haben wir

$$Pv_0 = T\left(\frac{\partial (Pv_0)}{\partial T}\right)_v$$

oder, wenn wir wiederum v_0 als unabhängig von der Temperatur betrachten,

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v.$$

Dies ist Gay-Lussacs Gesetz für den osmotischen Druck in der Gestalt, in der es zuerst von van't Hoff angegeben wurde.

Fernerhin ist aus Gleichung (6) klar, dass auf dem Gefrierpunkte einer Lösung die äussere Arbeit, die erforderlich ist, um eine gegebene Quantität des Lösungsmittels daraus umkehrbar zu entfernen, unabhängig ist von der Natur der gelösten Substanz; sie hängt nur ab von der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels. Denn auf dem Gefrierpunkte haben wir $T = P$ und mittels Einsetzung dieses Wertes in Gleichung (6)

$$Pv_0 = J\left[w_0\,\frac{T_0 - P}{T_0} - \frac{c}{2}\,\frac{(P - T_0)^2}{P}\right].$$

Diese Gleichung ist im wesentlichen dieselbe wie die von Arrhenius[1]) 1892 gegebene und es lässt sich ihr leicht die Gestalt dieser letzteren geben.

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 92.

Arrhenius zeigt, dass die Quantität $Pv_0 \frac{T_0}{P}$ sehr nahe proportional ist der Erniedrigung des Gefrierpunktes: $-(T_0 - P)$. Vielleicht ist es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass $Pv_0 \cdot \frac{T_0}{P}$ der osmotischen Arbeit bei T_0 nur dann gleich ist, wenn die osmotische Arbeit Pv_0 der absoluten Temperatur proportional ist, was, wie Gleichung (9) zeigt, nur der Fall ist, wenn die Verdünnungswärme null ist.

In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung hat Dieterici[1]) ganz richtig darauf hingewiesen, dass die Schmelzwärme des Eises in Gegenwart einer Lösung im allgemeinen nicht die gleiche ist, wie in Gegenwart von Wasser, was van't Hoff für die Formulierung des Zusammenhanges zwischen osmotischer Arbeit und Gefrierpunktserniedrigung angenommen. Gleichwohl hat er die Thatsache übersehen, dass van't Hoff von dem Eise voraussetzt, es werde in Gegenwart einer so grossen Menge Lösung geschmolzen, dass ihre Konzentration sich nicht ändert. Folglich ist die in Rechnung zu ziehende Schmelzwärme die Wärme, die erforderlich ist, um 1 g Eis in Gegenwart einer grossen Menge normaler Schwefelsäurelösung (um uns Dietericis Beispiel zu bedienen) zu schmelzen, nämlich 80 cal. minus der durch die Verdünnung der Lösung entwickelten Wärme (d. h. ungefähr 0·1 cal.) und nicht, wie Dieterici sagt, 80 cal. plus der Lösungwärme (nämlich ungefähr 17·65 cal.). Wie die Verdünnungswärme bei der Berechnung des osmotischen Druckes einer Lösung aus ihrem Gefrierpunkt in Rechnung zu ziehen ist, ist bereits in Gleichung (6) gezeigt worden.

Die Gleichung (5) macht es möglich, den Dampfdruck einer Lösung aus ihrem Gefrierpunkte und ihrer Verdünnungswärme zu berechnen. Ich habe die Rechnung für einige Schwefelsäurelösungen durchgeführt. Die benutzten Konzentrationen waren die, für die Dieterici[2]) die Dampfdrucke bestimmt hat. Die Gefrierpunkte der Lösungen wurden aus den von Pickering[3]) gegebenen Zahlen interpoliert und die Verdünnungswärmen aus Pfaundlers[4]) Zahlen berechnet. Er fand, dass beim Mischen von n g-Mol. H_2O mit 1 Mol. H_2SO_4 die entwickelte Wärme

$$Q = \frac{n \times 179{\cdot}2}{n + 1{\cdot}588} \text{ war, woraus}$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial \omega} = \frac{1549{\cdot}4}{(1{\cdot}588 + n)^2} \text{ bei } 17{\cdot}9^0 \text{ C.}$$

[1]) Wied. Ann. **50**, 71. 1893.

[2]) loc. cit.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1890.

[4]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, p. 125.

Die Wärmekapazitäten der Lösungen werden von Berthelot[1]) für die von $\frac{1}{2}(H_2SO_4 + nH_2O)$ repräsentierte Quantität durch die Formel $c = 8{\cdot}45 + 9{\cdot}15\,n$ dargestellt. Nach dieser Formel ist die spezifische Wärme der Lösungen

$$c_l = \frac{8{\cdot}45 + 9{\cdot}15n}{49 + 9n} \text{ und } \frac{\partial c_l}{\partial \omega} = \frac{49}{9} \cdot \frac{372{\cdot}3}{(49+9n)^2}.$$

Wir haben auch $\frac{J}{R} = \frac{1}{2}$; $M_0 = 18$;

$$T_1 = (17{\cdot}9 + 273);$$

$$T = T_0 = 273;\ w_0 = (79{\cdot}7 \times 18);$$

$$\begin{pmatrix}\text{spezifische Wärme des Wassers}\\ -\text{ spez. Wärme des Eises}\end{pmatrix} = (1 - 0{\cdot}474) = 0{\cdot}526 \text{ und } \Delta = T_0 - P.$$

Für die Rechnung wird Gleichung (5) am passendsten geschrieben

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{JM_0}{R2{\cdot}3026}\Big[\underbrace{\frac{\Delta}{273\,P}\left(79{\cdot}7 - \frac{\partial Q_1}{\partial \omega}\right)}_{1} - \underbrace{\frac{0{\cdot}526}{2}\left(\frac{\Delta}{P}\right)^2}_{2}$$

$$\underbrace{- c_L\left(\frac{\Delta(T_1 - P)}{273\,P} - \tfrac{1}{2}\left(\frac{\Delta}{273}\right)^2\right)}_{3}\Big].$$

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Rechnung. Spalte 1 enthält die Konzentrationen in Grammen Wasser auf 1 g H_2SO_4. Für konzentriertere Lösungen war die Rechnung nicht ausführbar, da sich dann auf dem Gefrierpunkte statt Eis das Hydrat $H_2SO_4 + 4\,H_2O$ auszuscheiden beginnt. Spalte 2 enthält die Gefrierpunkte der Lösungen unter Δ. Spalte 3 enthält die Werte von $\frac{\partial Q_1}{\partial \omega}$. Die nächsten 3 Spalten geben die Werte der mit 1, 2, 3 bezeichneten Glieder, multipliziert mit der Konstanten $\frac{JM_0}{R.2{\cdot}3026}$. Die vorletzten zwei Spalten enthalten die Dampfdrucke der Lösungen in mm Quecksilber, berechnet und gefunden, die letzte deren Differenz. Der Wert p_0 ist zu 4·62 mm angenommen worden. Die Werte von $\frac{\partial Q_1}{\partial \omega}$ wurden aufgenommen, um die Bedeutung dieses Faktors für die stärkeren Lösungen zu zeigen.

Wenn man die sehr grosse Anzahl verschiedener experimenteller Resultate berücksichtigt, die bei der Berechnung benutzt wurden, so muss die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden.

---

[1]) Mech. Chim., vol. I, 496.

Tabelle I.

Konzentration ω	Gefrierpkts.-Erniedrigung Δ	$\frac{\delta Q_1'}{\delta \omega}$	Glied (1)	Glied (2)	Glied (3)	p berechnet	p gefunden	Diff.
16·825	2·29	0·178	0·00963	0·00007	— 0·00004	4·520	4·535	+ 0·015
9·834	4·091	0·529	0·01725	0·00024	— 0·00002	4·443	4·452	+ 0·009
5·369	8·78	1·635	0·03714	0·00114	— 0·00004	4·253	4·284	+ 0·031
3·816	14·67	3·397	0·06204	0·00332	— 0·00011	4·037	4·065	+ 0·028
2·695	26·9	5·862	0·11555	0·01228	— 0·00194	3·659	3·664	+ 0·005
2·084	46·3	9·256	0·20598	0·04288	— 0·00216	3·189	3·238	— 0·049
1·826	60·2	11·66	0·27558	0·08227	— 0·00159	2·972	2·952	+ 0·020

Die Zahlen lehren, dass für die verdünnteste Lösung ($\omega = 16{\cdot}825$, oder 0·607 normal) die Glieder 2 und 3 und die Verdünnungswärme nur einen schwachen Einfluss auf den Wert von $ln \frac{p_0}{p}$ haben.

Für verdünntere Lösungen als diese können wir daher schreiben

$$\left(ln \frac{p_0}{p}\right)_{T_0} = \frac{Jw_0}{RT_0} \cdot \frac{\Delta}{P}.$$

Der Wert von $ln \frac{p_0}{p}$ bei T_0 ist daher proportional $\frac{\Delta}{P}$, das heisst $\frac{\Delta}{T_0 - \Delta}$. Für wässerige Lösungen ist $T_0 = 273$ und für die verdünnteren Lösungen von Schwefelsäure als die 0·607 normal ist Δ kleiner als 2·29. Es ist daher $ln \frac{p_0}{p}$ nahezu Δ proportional, d. h. der Gefrierpunktserniedrigung. Für verdünnte Lösungen von Schwefelsäure wächst Δ langsamer als die Konzentration: $ln \frac{p_0}{p}$, und auch die osmotische Arbeit, die ihm proportional ist, muss daher langsamer wachsen als die Konzentration. Die entgegengesetzte Schlussfolgerung, zu der Hr. Dieterici (loc. cit. pag. 70) durch Extrapolation seiner Resultate gelangt, kann kaum richtig sein.

Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Konzentration.

Die bisher erhaltenen Gleichungen sind ganz allgemein und besitzen für Lösungen irgendwelcher Substanz in irgendwelchem Lösungsmittel Gültigkeit. Sie zeigen, wie der Gefrierpunkt, der Dampfdruck, die Verdünnungswärme und der osmotische Druck einer Lösung untereinander in Zusammenhang stehen, und wie sie durch Temperaturveränderungen beeinflusst werden. Die Wirkung eines Wechsels in der Konzentration ist noch nicht betrachtet worden.

Nehmen wir den einfachen Fall eines gelösten Körpers, der nur aus einer Art Molekülen besteht, deren Natur durch einen Wechsel in der Lösungskonzentration nicht beeinflusst wird. Das heisst, nehmen wir an, dass keine Dissociation von zusammengesetzteren in einfachere Moleküle, und keine chemische Aktion stattfindet, wenn die Lösung verdünnt wird.

Nehmen wir an, dass die Lösung aus n g-Mol. des Lösungsmittels und 1 g-Mol. der gelösten Substanz besteht.

Nach Gleichung (7) haben wir:

$$Pv_0 n = RTkn + JM_0 n\left[\frac{\partial Q_1}{\partial \omega} + c_L(T_1 + T\ln T)\right]. \qquad (10)$$

Diese Gleichung ist das Analogon für Lösungen von van der Waals wohlbekannter Gleichung für Gase. Um sich diese Analogie deutlich zu machen, denke man sich zwei Cylinder, deren einer eine Lösung, und deren anderer ein Gas enthält. Man lasse beide Cylinder durch Kolben geschlossen sein, davon den über der Lösung durchdringbar von dem Lösungsmittel und nicht von dem gelösten Körper, und lasse die Drucke auf die Kolben P und p gerade dem osmotischen Drucke der Lösung, resp. dem Drucke des Gases das Gleichgewicht halten. Beide Cylinder seien auf konstanter Temperatur T erhalten. Die Kolben mögen in die Höhe gehen, so dass $d\omega$ g des Lösungsmittels in die Lösung übergehen, deren Volumen dadurch um $\frac{d\omega}{\Delta_0} \cdot K = dV$ wächst, und das Volumen des Gases ebenfalls um dv wächst. In beiden Fällen muss ein bestimmter Betrag an Wärme zugeführt werden, um die Temperatur konstant zu erhalten. Für das Gas ist dieser das Äquivalent der äusseren Arbeit, die während der Expansion verrichtet wurde ($p.\,dv$), und der gleichzeitig verrichteten inneren Arbeit, die nach van der Waals $\frac{a}{v^2} \cdot dv$. Gleichfalls ist die Wärme, die der Lösung zugeführt werden muss, das Äquivalent der verrichteten äusseren Arbeit $\left(P.K\frac{d\omega}{\Delta_0}\right)$, vermindert um die infolge der Verdünnung entwickelte Wärmemenge (dQ).

Die Verdünnungswärme ist somit offenbar das Analogon der bei der Espansion eines Gases verrichteten inneren Arbeit, denn hier haben wir es nur mit Fällen zu thun, wo keine Dissociation oder chemische Zersetzung stattfindet. Nach van der Waals haben wir für das Gas

$$p.dv + \frac{a}{v^2}.dv = \frac{RT}{v-b} \cdot dv.$$

Nehmen wir an, dass eine ähnliche Gleichung für die Lösung gültig ist und schreiben

$$P.K\frac{d\omega}{\Delta_0} - J.dQ = \frac{RT}{V-b}\cdot K\cdot\frac{d\omega}{\Delta_0},$$

oder

$$P(V-b) - J\frac{\partial Q}{\partial\omega}\cdot\frac{\Delta_0}{K}(V-b) = RT. \qquad (11)$$

In dieser Gleichung ist V das Volumen Lösung, das 1 g-Mol. gelöster Substanz enthält. $(v-b)$ kann für ein Gas als die grösste Volumverringerung betrachtet werden, die es durch Komprimieren zu erleiden vermag, vorausgesetzt, dass b konstant bleibt, d. h. dass das von den Gasmolekülen eingenommene Volumen sich nicht verändert, wenn das Gesamtvolum kleiner wird.

Dies ist aber genau die Bedeutung von nv_0 in Gleichung (10), denn v_0 ist das Volumen, um das die Lösung sich vermindert, wenn 1 g-Mol. des Lösungsmittels ihr bei konstanter Konzentration entnommen wird, d. h. so, dass das durch die Moleküle des gelösten Körpers eingenommene Volumen sich nicht ändert; folglich ist nv_0 die Volumverringerung, die durch Entfernung des gesamten Lösungsmittels erzeugt werden würde, wenn die Moleküle der gelösten Substanz fortführen, das gleiche Volumen auszufüllen wie in der ursprünglichen Lösung. Wir können daher schreiben $nv_0 = V - b$.

Nach der Definition von $v_0 = K\frac{M_0}{\Delta_0}$ haben wir $\frac{\Delta_0}{K} = \frac{M_0}{v_0}$. Setzen wir diese Werte in Gleichung (11) ein, so erhalten wir:

$$Pnv_0 - JM_0n\frac{\partial Q}{\partial\omega} = RT.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit (10) (die ohne Verwertung irgend einer Hypothese erhalten wurde), so sehen wir, dass wir statt $\frac{\partial Q}{\partial\omega} = \frac{\partial Q_1}{\partial\omega} + c_L(T_1 - T)$ haben $\frac{\partial Q_1}{\partial\omega} + c_L(T_1 + T\log T)$.

Es werden diese Ausdrücke gleichwohl in den von uns betrachteten Fällen entweder identisch oder nahezu dies sein, weil c_L entweder $= 0$, oder doch sehr klein zu sein scheint.

Die Gleichungen werden dann ein und dieselben, wenn wir $c_L = 0$ und $kn = \neq 1$ annehmen. n kann nur positiv sein, aber k kann sowohl positiv wie negativ sein, wie dies Gleichung (4) lehrt. Ob die Annahme, dass $kn = \neq 1$ sei, richtig ist, oder nicht, muss experimentell geprüft werden. Die wenigen Versuchsdaten, die ich in der Litteratur auffinden konnte, waren für diesen Zweck unzureichend, doch

gaben einige nachstehend wiedergegebene Bestimmungen der Verdünnungswärme von Rohrzuckerlösungen Zahlen, die in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie sind.

Machen wir sonach diese Annahmen, so können wir die Gleichung für den osmotischen Druck einer Lösung wie folgt schreiben

$$P(V-b) = \mp RT + JM_0 n \frac{\partial Q}{\partial \omega}. \qquad (12)$$

Für den speziellen Fall $\frac{\partial Q}{\partial \omega} = 0$ wird diese Gleichung identisch mit der bereits von van't Hoff gegebenen. Denn wenn $\frac{\partial Q}{\partial \omega} = 0$ ist, so haben wir k positiv und Gleichung (12) wird zu

$$P(V-b)\ RT,$$

oder wenn die Lösung verdünnt und V im Vergleich zu b gross ist, wird daraus $PV = RT.$

Wiederum erhalten wir, wenn wir $k = \mp \frac{1}{n}$ in Gleichung (2) einsetzen und ebenso $c_L = 0$ setzen

$$ln \frac{p_0}{p} = \mp \frac{1}{n} + \frac{JM_0}{RT} \frac{\partial Q}{\partial \omega}.$$

Dies wird für $\frac{\partial Q}{\partial \omega} = 0$ zu $ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{n}$ oder, wenn die Lösungen verdünnt sind, können wir schreiben

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{1}{n},$$

was die wohlbekannte Gleichung von Raoult ist. Sie wurde ebenfalls in dieser Gestalt im Jahre 1887 von Planck[1]) erhalten.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

Wenn wir in Gleichung (4) $M_0 c_L = \gamma = 0$ und $k = \mp \frac{1}{n}$ setzen, so erhalten wir:

$$\mp \frac{1}{n} = \frac{J}{R}\left[w_0 \frac{T_0 - P}{T_0 P} - c\frac{T-P}{P} - c\ ln \frac{P}{T_0} - \frac{q}{P}\right],$$

was mit Entwickelung des Logarithmus und unter Vernachlässigung der Glieder jenseits des zweiten Grades und wenn wir $w_0 = M_0 W$, $c = M_0 C$, $q = M_0 \frac{\partial Q}{\partial \omega}$, $\frac{J}{R} = \frac{1}{2}$ und $T_0 - P = \Delta$ schreiben, wird:

[1]) Wied. Ann. **32**, 502. 1887.

$$\mp \frac{1}{n} = \frac{M_0}{2}\left[\frac{W\Delta}{T_0 P} - \frac{C}{2}\left(\frac{\Delta}{P}\right)^2 - \frac{1}{P}\frac{\partial Q}{\partial \omega}\right],$$

worin W = latente Schmelzwärme für 1 g Eis,

C = Differenz zwischen den spezifischen Wärmen des flüssigen und des festen Lösungsmittels.

Δ = Gefrierpunktserniedrigung, erzeugt durch ein Molekül der gelösten Substanz in n Molekülen Lösungsmittel.

Wir können diese Gleichung schreiben

$$\mp \frac{100}{M_0 n \Delta} = \frac{1}{0{\cdot}02}\left[\frac{W}{T_0 P} - \frac{C}{2}\frac{\Delta}{P^2} - \frac{1}{P\Delta}\cdot\frac{\partial Q}{\partial \omega}\right]. \qquad (13)$$

$\frac{100}{M_0 n \Delta}$ ist das Reciproke der Molekulargefrierpunktserniedrigung, d. h. die für ein Molekül Substanz, in 100 g Lösungsmittel gelöst, berechnete Erniedrigung.

Das negative Vorzeichen ist zu nehmen, wenn k negativ ist; wenn $\frac{\partial Q}{\partial \omega} = 0$ und k infolgedessen positiv ist, wird daraus

$$\frac{100}{M_0 n \Delta} = \frac{1}{0{\cdot}02}\left[\frac{W}{T_0 P} - \frac{C}{2}\frac{\Delta}{P^2}\right],$$

und wenn die Lösung verdünnt wird, so wird das Glied $\frac{C}{2}\frac{\Delta}{P^2}$ sehr klein und kann vernachlässigt werden. Die Gleichung wird dann zu

$$\frac{M_0 n \Delta}{100} = 0{\cdot}02\,\frac{T_0 P}{W},$$

was für unendliche Verdünnung dasselbe ist wie van't Hoffs Gleichung:

$$\text{Molekularerniedrigung} = t = 0{\cdot}02\,\frac{T_0^2}{W}.$$

Für die Mehrzahl der Nichtelektrolyten ist die Verdünnungswärme klein und k wahrscheinlich positiv. In diesen Fällen wird, wie Gleichung (13) lehrt, die Molekulargefrierpunktserniedrigung grösser sein, als aus dem Ausdrucke $0{\cdot}02\,\frac{T_0^2}{W}$ berechnet, wenn die Verdünnungswärme positiv ist, und kleiner, wenn diese negativ ist.

Bekanntlich geben die konzentrierteren Lösungen von Rohrzucker Molekulargefrierpunktserniedrigungen, die grösser als die normalen sind, es sollte daher die Verdünnungswärme positiv sein. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger von mir ausgeführten Bestimmungen [1]).

[1]) Die Bestimmungen wurden in Prof. van't Hoffs Laboratorium zu Amsterdam ausgeführt. Für freundliche Überlassung von Apparaten und wertvolle Vorschläge bin ich ihm zu grossem Danke verpflichtet.

Tabelle II.

Ursprüngliche Konzentration ω_2	Schliessliche Konzentratien ω_1	Entwickelte Wärme für 1 g Zucker	Verdünnungswärme ber.	Differenz
1·836	13·48	0·404	0·372	0·032
0·6051	12·64	1·099	0·753	0·346
	5·676	1·074	0·701	0·373
	11·07	1·105	0·748	0·357
	7·89	1·118	0·737	0·371
1·076	8·474	0·771	0·425	0·346

Die ersten zwei Spalten enthalten die ursprünglichen und die schliesslichen Konzentrationen der Lösungen, ausgedrückt in g Wasser auf 1 g Zucker. Die berechneten Zahlen wurden wie folgt erhalten.

Nach Gleichung (13) haben wir:

$$\frac{2}{M_0 n} = \frac{W \Delta}{T_0 P} - \frac{C}{2}\frac{\Delta^2}{P^2} - \frac{1}{P}\cdot\frac{\partial Q}{\partial \omega}, \text{ oder}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \omega} = \frac{W}{T_0}\Delta - \frac{C}{2}\frac{\Delta^2}{P} - \frac{2P}{M_0 n}.$$

Für den speziellen Fall einer Lösung von 1 g Zucker in ω g Wasser haben wir $n = \frac{342\,\omega}{18}$, $T_0 = 273$, $W = 79{\cdot}7$ und $\frac{C}{2} = 0{\cdot}263$.

Setzen wir diese Zahlen in die obige Gleichung ein, so wird sie zu

$$\frac{\partial Q}{\partial \omega} = \frac{79{\cdot}7}{273}\Delta - 0.263\,\frac{\Delta^2}{P} - \frac{P}{171\,\omega}.$$

Pickering[1]) hat Formeln angegeben, die die Gefrierpunkte und Konzentrationen von Zuckerlösungen in Zusammenhang zeigen. Die Formel

$$\Delta = 0{\cdot}22487\,x + 0{\cdot}0017916\,x^2 - 0{\cdot}0000783\,x^3$$

drückt seine Resultate für verdünnte Lösungen bis zu $x = 2{\cdot}4$ aus. x ist die Anzahl Gramm-Moleküle Zucker in 500 g-Molekülen Wasser, dementsprechend $x = \frac{5 \times 1800}{342\,\omega}$. Mit Hilfe dieser Ausdrücke lässt sich Δ als Funktion von ω schreiben, und wir erhalten mit Vernachlässigung kleiner Quantitäten

$$\frac{\partial Q}{\partial \omega} = \frac{a}{\omega} + \frac{b}{\omega^2} - \frac{c}{\omega^3},$$

worin

$$\log a = 0{\cdot}11746^{-1},$$
$$\log b = 0{\cdot}55999^{-1},$$
$$\log c = 0{\cdot}62681^{-1}.$$

[1]) Berichte **24**, 3338.

Durch Integrieren erhalten wir

$$Q_1 - Q_2 = a\ ln\ \frac{\omega_1}{\omega_2} - b\left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_2}\right) + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2}\right).$$

Mittels dieser Gleichung wurde die erste Zahl in Tabelle 2 berechnet. Die anderen Zahlen wurden in ähnlicher Weise mit Hilfe der Gleichung erhalten, die Pickerings Gesamtresultate darstellt. Der so erhaltene Ausdruck ist

$$Q_1 - Q_2 = -0{\cdot}0071\ ln\ \frac{\omega_1}{\omega_2} - 0{\cdot}61283\left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_2}\right) + 0{\cdot}06972\left(\frac{1}{\omega_1^2} - \frac{1}{\omega_2^2}\right).$$

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Verdünnungswärmen ist nicht sehr gut, dies mag von Fehlern in den Bestimmungen herrühren oder möglicherweise auch daher, dass die Annahme, die Verdünnungswärme sei unabhängig von der Temperatur, nicht ganz richtig ist. Marignac[1]) giebt für die Wärmekapazität des Systems $C_{12}H_{22}O_{11} + nH_2O$ den Ausdruck $c = 18n + 147$, woraus die spezifische Wärme für 1 g Lösung $c_l = 1 - \frac{0{\cdot}57017}{1+\omega}$, woraus leicht zu sehen ist, dass

$$c_L = \left[c_l - c_\omega + (1+\omega)\frac{\partial c_l}{\partial \omega}\right] = 0.$$

Das heisst, dass anscheinend die Verdünnungswärme nicht mit der Temperatur wechselt.

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **22**, 385. 1871.

Über Molekulargewichtsbestimmung von in Wasser löslichen Substanzen mittels der roten Blutkörperchen.

Von

Walther Löb.

Bei Versuchen über Multirotation von Zuckerlösungen, über welche ich demnächst berichten werde, war die Frage aufgeworfen worden, einen etwaigen Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Molekulargrösse des Zuckers in wässeriger Lösung festzustellen und somit zu entscheiden, ob eine Abgabe des an Zucker gebundenen Wassers an das Lösungswasser, wie Tollens[1]) und andere annehmen, oder ob Hydratbildung, wie Jacoby[2]) aus seinen Versuchen folgern zu müssen glaubt, als Ursache des Phänomens aufzufassen sei. Als einzig brauchbare Methode für diese Untersuchung erwies sich die plasmolytische, die erlaubt, ohne Temperaturänderungen im Zustande der Lösung die Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen, aber sie hat in der von de Vries[3]) vorgeschlagenen Handhabung den Übelstand einer recht umständlichen Ausführbarkeit und wenig scharfer Resultate, zudem erfordert sie zu lange Zeit, um die Erscheinung der Multirotation mit ihrer Hilfe in Bezug auf Veränderung der Molekulargrösse des gelösten Zuckers genauer zu verfolgen.

Eine Methode, die genügende Schnelligkeit der Bestimmung erlaubte, ergab sich aus Hamburgers[4]) Versuchen „über den Einfluss chemischer Verbindungen auf Blutkörperchen in Zusammenhang mit ihren Molekulargewichten". Hamburger untersucht in seiner Arbeit im wesentlichen den Einfluss von Salz- und Rohrzuckerlösungen auf den Austritt des Hämoglobins im definibrierten Rinderblut. Auf de Vries' Beobachtungen gestützt, benutzte er zu seinen Experimenten die Methode

[1]) Berichte **26**, 1800.
[2]) Lieb. Ann. **272**, 170.
[3]) Pringsheims Jahrbücher für wissensch. Botanik, Bd. XIV, Heft 4.
[4]) Archiv für Physiologie 1886.

der Plasmolyse in folgender, teilweise mit des Verfassers eigenen Worten beschriebenen Form.

Die Methode der Plasmolyse besteht bekanntlich darin, dass man für jeden der zu untersuchenden Stoffe die schwächste Konzentration ausfindig macht, welche in Pflanzenzellen Plasmolyse, d. h. Trennung des Protoplasma von der Zellmembran erzeugen kann. Ermittelt man diese Konzentration für verschiedene Stoffe bei denselben Pflanzenzellen, so darf man schliessen, dass die untersuchten Stoffe in den aufgefundenen Konzentrationen mit gleicher Kraft der lebendigen Zelle Wasser entziehen. Derartige Konzentrationen nannte de Vries isotonisch.

Ist die Konzentration nicht in Gewichtsprozenten, sondern in Molekülen ausgedrückt, so zeigen deshalb die so erhaltenen Zahlen an, wie viel Moleküle des einen Stoffes in einem gewissen Flüssigkeitsvolumen mit gleicher Kraft Wasser anziehen, wie eine bestimmte Zahl Moleküle des anderen Stoffes in demselben Volumen. Das Verhältnis zwischen diesen Konzentrationen ist folglich das der Anziehung des Wassers durch jeden der Stoffe pro Molekül und wurde von de Vries mit dem Namen der isotonischen Koëffizienten bezeichnet.

Nach den Untersuchungen von de Vries und anderen sind diese isotonischen Koëffizienten ungefähr gleich für Körper, welche derselben chemischen Gruppe angehören. De Vries stellte die wasseranziehende Kraft des Moleküles KNO_3 gleich 3. Es ergaben sich bei dieser Annahme folgende Gesetzmässigkeiten:

Die isotonischen Koëffizienten sind

I. für organische Substanzen (Zucker etc.) gleich 2;

II. für Alkalisalze
- mit einem Metallatom gleich 3,
- mit zwei Metallatomen gleich 4,
- mit drei Metallatomen gleich 5;

III. für die Erdalkalimetallsalze
- mit 1 Molekül Säure gleich 2,
- mit 2 Molekülen Säure gleich 4.

Ferner kann man die Koëffizienten der Verbindungen als die Summe der Partialkoëffizienten ihrer Bestandteile auffassen; dieselben sind:
- für Säuren 2,
- für Alkalimetalle 1,
- für Erdalkalimetall 0.

Diese Angaben genügen, um die angewandte Methode klarzulegen. Es hatte sich herausgestellt, dass die isotonischen Koëffizienten der Plasmolyse bei den roten Blutkörperchen im allgemeinen dieselben sind.

Die von Hamburger benutzte Beobachtungsmethode, zu deren genauerer Kenntnis ich auf das Original[1]) verweise, beruht auf der Eigenschaft der Blutkörperchen, ihren Farbstoff durch Platzen der Zellmembran an die sie umgebende Flüssigkeit abzugeben, wenn der letzteren wasseranziehende Kraft geringer ist, als die der roten Blutkörperchen selbst. Es wird dadurch in das Innere des Blutkörperchens Wasser hineingetrieben, ihre Membran zum Platzen und somit der Farbstoff zum Austritt in die umgebende Flüssigkeit gebracht. Erhöht man die Konzentration der Lösung, so steigt gleichzeitig ihre wasseranziehende Kraft, die bei einer bestimmten Konzentration derjenigen der Blutkörperchen gleich ist. Eine solche möge als die den Blutkörperchen isotonische Konzentration bezeichnet werden. So lang dieselbe noch nicht erreicht ist, erfolgt Aufnahme von Wasser in das Innere der Blutkörper, und somit Austritt von Farbstoff; ist sie überschritten, so wird den Blutkörpern Wasser entzogen, sie schrumpfen zusammen, ohne Farbstoff abzugeben. Die Ermittelung der isotonischen Konzentration beruht also auf Grenzbestimmung, indem man bei allmählich fortschreitender Verdünnung der mit roten Blutkörperchen versetzten Lösung den Übergang der letzteren von einer farblosen zu einer gefärbten beobachtet. Diese Methode hat in Hamburgers Arbeit zu den mitgeteilten Resultaten geführt.

Die Gleichheit der isotonischen Koëffizienten für bestimmte Körpergruppen führte mich zu den Versuchen, ob es umgekehrt möglich sei, bei Annahme dieser Koëffizienten durch Ermittelung isotonischer Konzentrationen brauchbare Werte bei Molekulargewichtsbestimmungen zu erhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass durch vereinfachtes Beobachtungsverfahren diese Methode in den Fällen, in denen sie anwendbar ist, äusserst sicher und bequem sich gestaltet. Bevor ich auf die Beschreibung des Verfahrens eingehe, will ich kurz die Berechnung des Molekulargewichtes aus den beobachteten Daten klarlegen.

Der isotonische Koëffizient des Kaliumnitrates ist gleich 3. Sein Molekulargewicht gleich 101. Zu ermitteln sei die Molekulargrösse des Zuckers m, dessen isotonischer Koëffizient 2 bekannt ist. Es sind also 3 Moleküle KNO_3 isotonisch mit 2 Molekülen Zucker oder $2\,m$ Gewichtsteile Zucker mit 3·101 Gewichtsteilen KNO_3.

Nun sei, wie es sehr nahe der Wirklichkeit entspricht, eine $1\,\%$ KNO_3 Lösung isotonisch mit den roten Blutkörperchen gefunden worden, und ebenso eine $p\,\%$ Zuckerlösung. Vergleichbare Mengen be-

[1]) Archiv für Physiologie 1886.

kommen wir durch Division der Molekulargewichte in die in Prozenten ausgedrückten isotonischen Konzentrationen. Also für KNO_3 $\frac{1}{101}$, für Zucker $\frac{p}{m}$. Dann muss sein

$$2\frac{p}{m} = 3.\frac{1}{101},\quad m = \frac{2.p.101}{3},$$

p ist durch den Versuch bestimmt, m kann also aus der Gleichung berechnet werden.

In Wirklichkeit ist aber die Isotonie der Blutkörperchen nicht konstant, sondern wechselt mit der Individualität des Tieres, wenn auch die Werte nur unerheblich voneinander abweichen. Es musste also bei jeder Blutprobe die Isotonie gesondert festgestellt werden gegen eine Lösung eines, gleichviel welches, bekannten Salzes. Es erhält dann die Gleichung zur Berechnung des Molekulargewichtes die allgemeine Form

$$m = \frac{p.c.M}{P.C},$$

wobei p die Konzentration der Lösung der Untersuchungssubstanz, c deren isotonischen Koëffizienten bedeutet, während C und P die entsprechenden Grössen des zur Feststellung der Isotonie der roten Blutkörperchen benutzten Salzes, M sein Molekulargewicht bedeutet.

Die Versuche werden in folgender Weise angestellt. Sechs Reagensgläser werden mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, deren Konzentrationen in den einzelnen Probierröhren um 0·1% — 0·01% differieren. Sodann wird zu jeder der Lösungen ein Tropfen roter Blutkörperchen, bei meinen Versuchen Pferdeblut, bei dem das überstehende Serum klar sein muss, hinzugefügt und ordentlich umgeschüttelt. Nun werden die Reagensgläschen drei Minuten auf eine Centrifuge gebracht, eine Zeit, die genügt, die Blutkörperchen am Boden des Reagensglases zu einem harten Kuchen abzusetzen. Die über den Blutkörperchen befindliche Lösung ist in einigen der Reagensgläschen klar, in den andern deutlich gelb bis rot gefärbt. Das arithmetische Mittel der Konzentrationen, welche den Übergang von der farblosen zu der gefärbten Flüssigkeit darstellen, wird als isotonische Lösung angesehen und dann aus der oben angegebenen Gleichung das Molekulargewicht berechnet. Die ganze Bestimmung nimmt fünf bis zehn Minuten in Anspruch.

Spezieller Teil.

Um die Methode zu einer bequemen und leicht anwendbaren zu machen, waren noch einige sich aufdrängende Fragen zu entscheiden, vor allen die nach den günstigsten Versuchsbedingungen; als nächste war die zu beantworten, ob es möglich sei, das zu den Versuchen verwandte defibrinierte Pferdeblut, welches bekanntlich schon nach drei Tagen zu faulen beginnt, durch einen Zusatz haltbarer zu machen, welcher die Erscheinungen der Isotonie nicht stört. Schliesslich war noch die Frage nach der Grenze der Brauchbarkeit der Methode zu untersuchen.

I. Ermittelung der günstigsten Versuchsbedingungen.

Ohne auf die Versuche vor der Auffindung einer absolut sicheren Methode einzugehen, will ich die letztere sogleich anführen und durch einige Versuche illustrieren.

Zuerst gilt es, wie schon oben betont, die Isotonie der gerade vorliegenden roten Blutkörperchen zu bestimmen. Zu dem Zweck wurde eine KNO_3 Lösung hergestellt, welche 1·3983 % festen, ganz trocknen Salzes enthielt. Von derselben wurden je 5 ccm in 6 Reagensgläser verteilt und in folgender Weise in ihrer Konzentration geändert.

Reagensglas	I	enthielt	5 ccm	der	Lösung			
„	II	„	„	„	„	+ 0·4 ccm	H_2O	
„	III	„	„	„	„	+ 0·8	„	„
„	IV	„	„	„	„	+ 1·2	„	„
„	V	„	„	„	„	+ 1·6	„	„
„	VI	„	„	„	„	+ 2·0	„	„

Es wurde dann zu jeder der Proben ein einziger Tropfen der roten Blutkörperchen, welche vorher durch Centrifugieren vom Serum befreit waren, zugesetzt. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass durch Zusatz einer möglichst kleinen Menge der Körperchen die Resultate am schärfsten wurden, weil die Möglichkeit einer mechanischen Zerreissung der Zellmembran beim Centrifugieren dadurch verringert wird, ein Zwischenfall, der bei Anwendung von mehr Blutkörperchen einige Male, wenn auch sehr selten, durch Austritt des Hämoglobins in die Lösung den Versuch verdarb. Bei Anwendung von einem Tropfen Blutkörperchen habe ich nie ein solches Platzen der Membran bemerkt.

Nach Zusatz der Blutkörper wurden die Flüssigkeiten, wie schon erwähnt, wenige Minuten centrifugiert und gegen ein Stück blaues Papier beobachtet. Bei sehr geringen Konzentrationsunterschieden ist der Übergang der klaren Lösung zu einer gelblichen ein allmählicher, so

dass es manchmal schwer fällt, besonders wenn man viele Bestimmungen in kurzer Zeit macht, das völlig farblose von dem schwach gelben zu unterscheiden. Ein Irrtum war aber (für meine Augen wenigstens) bei der angegebenen Beobachtungsweise ausgeschlossen. Jede noch so schwache gelbe Färbung verband sich mit dem Blau des Hintergrundes zu einem grünen Ton, der mit der rein blauen Farbe nicht zu verwechseln war.

Der Versuch ergab, dass die beiden ersten Reagensgläser farblose, das dritte eine gelbe, die folgende bereits rote Lösungen enthielten. Als isotonische Konzentration wurde also die des 3. Reagensglases angesehen. Dieselbe enthielt in 5·8 ccm 0·06991 g KNO_3, das entspricht 1·205 %. Eine solche Lösung ist also mit den untersuchten roten Blutkörperchen isotonisch. Für Molekulargewichtsbestimmung wird also die Gleichung

$$m = \frac{c.p.101}{3.1{\cdot}205}.$$

Ebensogut wie eine KNO_3-Lösung kann auch zur Ermittelung der Isotonie der Blutkörper jede andere eines neutralen Salzes dienen.

So wurde in einem zweiten Fall eine $NaCl$-Lösung von 0·85 % Gehalt angewandt. Die Versuchsmethode war dieselbe, wie bei dem ersten Versuch. Als isotonische Konzentration wurde eine solche von 0·776 % Gehalt gefunden. Bei der Ermittelung eines Molekulargewichtes in Bezug auf diese Bestimmung nimmt die Gleichung die Form an

$$m = \frac{c.p.58{\cdot}5}{3.0{\cdot}776},$$

58·5 ist das Molekulargewicht des Kochsalzes, 3 sein isotonischer Koëffizient.

Bei dieser Blutprobe wurde als isotonische KNO_3-Lösung eine solche von 1·32 % Gehalt gefunden. Daraus berechnet sich des letzteren Molekulargewicht

$$m = \frac{3.1{\cdot}32.58{\cdot}5}{3.0{\cdot}776} = 99{\cdot}5,$$

während die Theorie 101 verlangt.

Zur weiteren Probe wurde die Molekulargewichtsbestimmung von schwefelsaurem Kali vorgenommen. Das Salz war vom eingeschlossenen Wasser befreit und bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden. Isotonisch war eine Lösung von 1·741 %. Bei Berücksichtigung, dass der isotonische Koëffizient von K_2SO_4 gleich 4 ist, wird die Gleichung

$$m = \frac{4.58{\cdot}5.1{\cdot}741}{3.0{\cdot}776} = 175,$$

während die Theorie 174 verlangt.

Ein zweiter Versuch gab als isotonische Lösung eine solche von 1·721% Gehalt. Daraus $m = 173·8$.

Eine neue Probe Pferdeblut wurde wieder gegen die KNO_3-Lösung von 1·3983% Gehalt auf ihre Isotonie hin geprüft. Ich führe diese Versuche an, um zu zeigen, innerhalb welcher Grenzen die Isotonie der roten Blutkörperchen bei verschiedenen Individuen derselben Tierklasse schwanken kann. Der Versuch ergab als isotonische Lösung eine solche von 1·002% Gehalt. Ein Kontrollversuch ergab eine Lösung von 0·958%, also sehr nahe den von Hamburger angegebenen Wert, welcher eine 1% KNO_3-Lösung als mit den roten Blutkörperchen isotonisch bezeichnet.

Ein Versuch mit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetem Traubenzucker ergab als isotonische Konzentration eine solche von 3·785%. Der isotonische Koëffizient des Zuckers ist gleich 2. Aus diesen Daten ergiebt sich $m = 190$, während die Theorie für den wasserfreien Traubenzucker 180 verlangt.

Die angeführten Beispiele werden genügen, um die Art der Handhabung und die Genauigkeit ihrer Resultate darzuthun. Auf die Grenzen ihrer Brauchbarkeit werde ich weiter unten zu sprechen kommen.

II. Versuche, das Blut haltbar zu machen.

Ein Übelstand der Methode ist die nur beschränkte Haltbarkeit der roten Blutkörperchen. Dieselben verderben nach kurzer Zeit, indem sie durch fäulniserregende Stoffe zerstört werden und den roten Farbstoff aus der Membran austreten lassen. Sie werden dann natürlich für den Versuch unbrauchbar. Es war also ein naheliegender Gedanke, dass nach einem fäulnisverhindernden Zusatzmittel gesucht wurde, welches gleichzeitig den Bau der roten Blutkörperchen nicht angreift.

Zu diesen Versuchen wurde das definibrierte Pferdeblut durch Centrifugieren und späteres Abheben der klaren, über den roten Blutkörperchen befindlichen Flüssigkeit möglichst vom Serum befreit. Sodann wurden die Blutkörper mit einer Kochsalzlösung von 0·8% Gehalt gemischt, centrifugiert und die überstehende, fast völlig farblose Flüssigkeit wieder abgehebert. Dieses Verfahren ging stets den Versuchen, das Blut durch Zusatzmittel haltbarer zu machen, voraus.

Die ersten Versuche bezogen sich auf den Zusatz von desinfizierenden Lösungen. Um einen Austritt des Blutfarbstoffes zu verhindern, ist darauf zu achten, dass die betreffende Lösung eine etwas stärkere Konzentration haben muss, als der Isotonie der roten Blutkörperchen entspricht. Es findet dann zwar ein Wasseraustritt aus den Blutkör-

perchen statt, dieselben schrumpfen ein wenig zusammen, indem der Wasserverlust sich bis zur Herstellung einer völligen Isotonie mit der umgebenden Lösung steigert. Vor der Anwendung des präparierten Blutes muss natürlich nach dem oben erläuterten Verfahren die isotonische Konzentration eines Salzes von bekanntem Molekulargewicht ermittelt werden. Die durch den Zusatz der desinfizierenden Lösung hervorgerufene Änderung der Isotonie der Blutkörperchen ist ohne jeden Einfluss auf das scharfe Gelingen des Versuches.

Das vom Serum befreite Blut wurde mit einer 1·898% Lösung von arsenigsaurem Kali in verschiedenen Mengenverhältnissen versetzt. Jedoch waren nach 5 Tagen die Proben sämtlich unbrauchbar geworden. Bessern Erfolg hatte der Zusatz von 9—15 ccm einer 2·92% Lösung desselben Salzes zu 50 ccm der roten Blutkörperchen. Ein übler Geruch war an den Proben nicht wahrzunehmen; jedoch wurden bereits am siebenten Tage die Molekulargewichtsbestimmungen unscharf, indem Austritt von Hämoglobin schon bei zu konzentrierten Lösungen erfolgte.

Ebensowenig auf längere Dauer von desinfizierender Wirkung, wie die reine Lösung von arsenigsaurem Kali, erwiesen sich solche von arsenigsaurem Kali und Kochsalz, von Sublimat und Kochsalz, sowie von chromsauren Salzen in allen möglichen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen.

Auch diejenigen Proben begannen schon am vierten Tage zu faulen, denen Osmiumsäure in verschiedenen Mengen zugesetzt war. Der Osmiumsäure wird eine die Form der Blutkörperchen erhaltende Wirkung zugeschrieben.

Die besten Resultate ergab der Zusatz von festem Jodoform. Der Vorteil des Jodoforms liegt ausser in seiner fäulnisverhindernden Wirkung in der Unlöslichkeit in Wasser. Denn durch die letztere Eigenschaft wird die Isotonie der Blutkörperchen überhaupt nicht modifiziert; die Bestimmungen mit dem Jodoformblut erwiesen sich als äusserst sicher. Die Proben blieben völlig frei von üblem Geruch und behielten in geheiztem Raume ca. 3—4 Wochen die Konsistenz von frischem Blute. Nach fünf Wochen freilich begannen auch diese Proben durch Fäulniserscheinungen für den Versuch unbrauchbar zu werden. Ein vollständig konservierendes Mittel ausfindig zu machen, ist mir nicht gelungen; Zusatz von Jodoform (5 g auf 50 ccm Blut) leistet aber vollständig genügende Dienste, da die vierwöchentliche Beschaffung von frischem Blut wohl nicht als ein allzuschwerer Übelstand empfunden werden dürfte. Zum Beweis der Wirkung des Jodoforms seien zwei Bestimmungen an-

geführt, von denen die erste nach 8tägigem, die zweite nach 17tägigem Stehen der Blutkörperchen nach Jodoformzusatz ausgeführt wurde.

Die Isotoniebestimmung gegen KNO_3 ergab, dass eine 1·02% Lösung die isotonische Konzentration besitzt.

Bestimmt werden sollte das Molekulargewicht des Baryumnitrates mit dem isotonischen Koëffizienten 4. Als isotonische Konzentration ergab sich bei der ersten Bestimmung eine solche von 1·897% Gehalt. Daraus berechnet sich $m = 256$ statt 261.

Die 8 Tage später ausgeführte Probe ergab eine 2·008% Lösung als isotonische. Daraus bestimmt sich das Molekulargewicht zu 270·4.

Grenzen der Anwendung der Methode.

Die Schranken für den Gebrauch der Blutkörperchen sind schon durch ihre Löslichkeitsverhältnisse gegeben. Sie lösen sich in fast allen organischen Flüssigkeiten, so dass als erste Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz in kaltem Wasser erforderlich ist. Da es sich gewöhnlich um schwache Konzentrationen handelt, braucht die Löslichkeit keine bedeutende zu sein.

Ferner muss vorläufig noch die Bedingung erfüllt sein, dass die Substanz keine Base oder Säure ist. Doch scheinen die sich hier bietenden Schwierigkeiten nicht unüberwindlich zu sein, da die Säuren und Alkali in starker Verdünnung nicht zerstörend auf die Blutkörperchen wirken, sondern nur durch ihr Dissociationsvermögen die Erscheinungen der Isotonie verändern. Diese Veränderungen unterliegen Gesetzmässigkeiten, nach deren Erkenntnis die Methode auch hier vielleicht verwertbar ist.

Das Hauptgebiet, in dem die Molekulargewichtsbestimmung von Nutzen sein dürfte, bieten die Salzlösungen. Die Methode erlaubt, die Salze in Bezug auf Veränderung ihres Molekulargewichts im Lösungszustande selbst ohne Anwendung von Temperaturänderungen bequem zu untersuchen und bietet zu der Hoffnung Anlass, dass durch sie über die Natur des Lösungszustandes, über Hydratbildung etc. Resultate gewonnen werden. In diese Kategorie von Fragen gehört ja wahrscheinlich auch die nach der Ursache der Multirotation, welche zu der ersten Verwendung der Methode Anlass gab. Leider bin ich durch Veränderung meiner Stellung nicht imstande, fürs erste die begonnenen Versuche fortzusetzen, hoffe jedoch in nicht allzu langer Zeit auf dieselben zurückkommen zu können.

Berlin, im Dezember 1893.

Über den Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften von Lösungen.

Von

G. Tammann.

Mit Hilfe des Parallelitätsgesetzes der thermodynamischen Oberflächen von Lösungen können die Unterschiede ΔK zwischen den Binnendrucken der Lösungen und ihres Lösungsmittels gefunden werden. In zwei früheren Mitteilungen ist dieses Gesetz in verschiedener Weise zur Bestimmung der ΔK-Werte verwandt worden.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass man aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf irgend eine beliebige Eigenschaft der Lösungen ebenfalls die ΔK-Werte ableiten kann. Man wird später sehen, dass die aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf den elektrischen Widerstand von Lösungen abgeleiteten ΔK mit den gemäss dem Parallelitätsgesetze der thermodynamischen Oberflächen gefundenen übereinstimmen.

Ferner wird auf Grundlage dieser Übereinstimmung zur Befreiung des elektrischen Widerstandes von dem Einflusse des mit der Konzentration variabeln Binnendrucks geschritten werden.

Der Lösung dieser beiden speziellen Aufgaben sind einige allgemeine Betrachtungen, welche die allgemeine Anwendbarkeit der benutzten Methode und die Gründe derselben darlegen, vorausgeschickt.

I.

Bestimmung von ΔK aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf eine beliebige Eigenschaft der Lösungen.

Der Binnendruck Ω in einer Lösung ist gleich der Summe folgender Drucke:

$$\Omega = K + \Delta K + p. \qquad (1)$$

K bezeichnet den Binnendruck des Lösungsmittels unter dem äusseren Drucke gleich Null. ΔK giebt an, um wie viel sich der Binnendruck der Lösung, auf die ebenfalls kein äusserer Druck wirkt, von dem Bin-

nendruck des Lösungsmittels K unterscheidet. p bedeutet den äusseren manometrisch messbaren Druck.

Da der äussere Druck auf jede Eigenschaft einer Lösung einen Einfluss ausübt, so müssen Änderungen des inneren Drucks (Binnendrucks) ebenfalls Änderungen jeder Eigenschaft bewirken. Jede Eigenschaft einer Lösung wird also mit einem Gliede ΔE behaftet sein, dessen Grösse von den ΔK-Werten der Lösung und der Grösse des auf die Lösung wirkenden äusseren Drucks abhängt. Da ΔK von der Konzentration der Lösung abhängt, so kann man ΔE in zweifacher Weise ändern, entweder durch Änderung der Konzentration bei konstant erhaltenem äusseren Druck oder durch Änderung des äusseren Drucks bei konstanter Konzentration der Lösung.

Vorausgesetzt soll nun werden, dass man, gleichgültig, ob die Konzentration der Lösung oder der äussere auf die Lösung lastende Druck geändert wird, zu gleichen ΔE-Werten gelangt, falls die vorgenommenen Änderungen von ΔK und p gleich sind.

$$\Delta E = f(\Delta K + p). \tag{2}$$

Hat man eine Reihe von verschieden konzentrierten Lösungen, so kann man die verdünnteste derselben successiv auf den Binnendruck jeder der konzentrierteren bringen, und damit den ΔE-Wert der verdünntesten Lösung zwingen, die Grösse der ΔE-Werte aller konzentrierteren Lösungen anzunehmen. Gleiche ΔE-Werte haben aber Lösungen unserer Voraussetzung gemäss dann, wenn die Binnendrucke in denselben gleich sind. Es gelten also für die Lösungen successiv steigender Konzentration $(1.2.3 \ldots n)$ folgende Beziehungen für den Fall der Gleichheit der ΔE-Werte:

$$\left.\begin{aligned} \Delta K_2 + p_1 &= p_2 + \Delta K_1 \\ \Delta K_3 + p_1 &= p_3 + \Delta K_1 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot

$$\left(\frac{\partial \Delta E_1}{\partial p}\right)_{p=p_2} = \left(\frac{\partial \Delta E_2}{\partial p}\right)_{p=p_1} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial f(\Delta K_2 + p)}{\partial p}\right)_{p=p_1} = \left(\frac{\partial f(\Delta K_1 + p)}{\partial p}\right)_{p=p_2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta E_1}{\partial p}\right)_{p=p_3} = \left(\frac{\partial \Delta E_3}{\partial p}\right)_{p=p_1} \qquad \left(\frac{\partial f(\Delta K_3 + p)}{\partial p}\right)_{p=p_1} = \left(\frac{\partial f(\Delta K_1 + p)}{\partial p}\right)_{p=p_3} \quad (4)$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\left(\frac{\partial \Delta E_1}{\partial p}\right)_{p=p_n} = \left(\frac{\partial \Delta E_n}{\partial p}\right)_{p=p_1} \qquad \left(\frac{\partial f(\Delta K_n + p)}{\partial p}\right)_{p=p_1} = \left(\frac{\partial f(\Delta K_1 + p)}{\partial p}\right)_{p=p_n}$$

Da die Änderungen der ΔE-Werte bei Änderung des äusseren Druckes der experimentellen Bestimmung direkt zugänglich sind, so kann für jede Lösung die Abhängigkeit der Quotienten $\frac{\partial \Delta E}{\partial p}$ vom äusseren Druck in Form einer Gleichung festgestellt werden. Aus jeder der Gleichungen (4) findet man je eine der folgenden Differenzen: $p_2 - p_1$; $p_3 - p_1 \cdots p_n - p_1$. Nach Gleichung (3) sind diese Differenzen des äusseren Druckes gleich den Differenzen zwischen den Binnendrucken der verdünntesten Lösung und der folgenden Konzentrationen.

Man erfährt also in dieser Weise, falls man nur mit Lösungen operiert (in gewissen Fällen geht dem Lösungsmittel die Eigenschaft der Lösungen ganz ab), nur die Differenzen der ΔK-Werte. Stellt man diese Differenzen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dar, so kann man ΔK für die verdünntesten Lösungen extrapolieren. Nach Addition von ΔK_1 zu den gefundenen Differenzen erhält man die ΔK-Werte.

Es ist also möglich, aus Beobachtungen über den Einfluss des äusseren Druckes auf eine beliebige Eigenschaft der Lösungen die Differenz zwischen den Binnendrucken einer Lösung und ihres Lösungsmittels anzugeben.

Geometrisch betrachtet ist der Gang obiger Überlegungen in der Kürze folgender: Gegeben sind eine Reihe von Kurven gemeinschaftlichen Anfangspunktes, die die Änderung von ΔE bei gleichen Inkrementen des äusseren Druckes darstellen, dieselben sollen so aneinander gestickt werden, dass sie einen kontinuierlichen Kurvenzug bilden. Diese Aufgabe ist dann lösbar, wenn die Krümmungsradien im Anstickungspunkte an je zwei Kurven gleich sind, oder die zweiten und folgenden Differentialquotienten je zweier gegebenen Kurven am Anstickungspunkte gleich sind. Um die Stücke auf der Abscissenaxe zu finden, um welche die Kurven verschoben werden müssen, damit sie bei weiterer Verschiebung längs der Ordinatenaxe eine kontinuierliche Kurve bilden, hat

man folgende Bedingung: Die Tangenten im Anstickungspunkte an zwei aufeinanderfolgende Kurven müssen mit der Abscissenaxe gleiche Winkel bilden.

II.

Befreiung einer Eigenschaft der Lösungen von dem Einflusse des mit der Konzentration wachsenden ΔK-Werts.

Falls die ΔK-Werte für eine Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration bekannt sind und ferner für jede der Lösungen der Einfluss des äusseren Druckes auf die Änderung von ΔE ebenfalls bekannt ist, so kann man die Differentialquotienten $\frac{\partial \Delta E}{\partial p}$ für den Wert $p = 0$ ermitteln und dieselben als Funktionen der ΔK-Werte darstellen. Die Differentialquotienten $\frac{\partial \Delta E}{\partial p}$ für $p = 0$ sind unserer Voraussetzung nach identisch mit den Differentialquotienten $\frac{\partial \Delta E}{\partial \Delta K}$ für die bestimmten ΔK-Werte der einzelnen Lösungen. Demnach gilt die die Abhängigkeit der Quotienten $\frac{\partial \Delta E}{\partial p}$ von ΔK darstellende Gleichung auch für die $\frac{\partial \Delta E}{\partial \Delta K}$ Werte, und wir dürfen schreiben

$$\partial \Delta E = f'(\Delta K)\partial \Delta K \qquad (5)$$

Durch Integration dieser Gleichung von $\Delta K = 0$ bis $\Delta K = \Delta K_n$ erhält man schliesslich das vom Binnendruck allein abhängige Glied der betreffenden Eigenschaft

$$\Delta E = f(\Delta K) + \text{konst.} \qquad (6)$$

III.

Bestimmung von ΔK aus Versuchen über den Einfluss des äusseren Drucks auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen.

Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens vom äusseren Druck besitzen wir eine wertvolle, im Institut des Herrn Professor Dr. Röntgen ausgeführte Experimentaluntersuchung von Fink[1]). Fink bestimmte für je 4—5 Lösungen verschiedener Konzentration von Natriumchlorid, Salzsäure und Zinksulfat in Wasser die elektrischen Widerstände unter Drucken (p) von 1, 109, 200, 300, 400 und 500 Atmosphären. Die prozentischen Abnahmen der Widerstände bei den be-

[1]) Wied. Ann. **26**, 481. 1885.

zeichneten Drucken hat Fink auf den Widerstand der Lösung unter dem Druck einer Atmosphäre bezogen und in seinen Tabellen[1]) unter q tabelliert. Diese Abnahmen des Widerstandes können durchweg in gutem Anschluss an die Beobachtungen durch Gleichungen folgender Form dargestellt werden:

$$q = a(p-1) - b(p-1)^2. \qquad (7)$$

Der Umstand, dass für alle verschieden konzentrierte Lösungen ein und desselben Stoffes die Gleichung (7) die Abhängigkeit der prozentischen Abnahme des elektrischen Widerstandes vom äusseren Druck wiedergiebt, ist wichtig, er bildet die notwendige Vorbedingung der Darstellbarkeit von q als Funktion von ΔK.

Bei der Berechnung der Gleichungen (7) aus den Finkschen Messungen wurde folgendermassen verfahren. Um die weniger zuverlässigen Bestimmungen kennen zu lernen, wurden mittels der Bestimmungsstücke bei 200 und 500 Atmosphären die Koëffizienten der Gleichung (7) vorläufig berechnet, und die aus den Gleichungen berechneten mit den gefundenen q-Werten verglichen. Da die Fehler von q und p bei niederen Drucken besonders stark die Koëffizienten der Gleichung influieren, so wurde nebst den Bestimmungsstücken bei 500 Atmosphären immer ein bei möglichst hohen Drucken liegendes Paar so gewählt, dass die aus diesen Bestimmungsstücken berechnete Gleichung sich besser als eine aus irgend welchen anderen Bestimmungsstücken bei höheren Drucken berechnete Gleichung den Beobachtungen anschloss.

In folgender Zusammenstellung der Gleichungen sind die Nummern der Beobachtungen Finks, die zur Berechnung der betreffenden Gleichungen dienten, in Klammern neben der Gleichung beigeschrieben.

Um nicht alle Finkschen Beobachtungen nebst den berechneten q-Grössen aufzuführen, aber dem Leser doch einen Einblick in den Anschluss der Gleichungen an die Beobachtungen zu geben, folgen für alle Lösungen eines Salzes bei derselben Temperatur die arithmetischen Mittel der Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten q-Werten in Prozenten des Widerstandes beim Drucke einer Atmosphäre: unter 1. das Mittel der Abweichungen mit gleichem Vorzeichen, unter 2. das Mittel der Abweichungen mit dem wirklichen Vorzeichen. Die Abweichungen Null bei denjenigen Beobachtungen, die zur Aufstellung der Gleichungen dienten, wurden bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

---

[1]) Wied. Ann. **26**, 505—509.

	$NaCl$ $t^0=0^0$	$t^0=18^0$	HCl $t^0=0^0$	$t^0=18^0$	$ZnSO_4$ $t^0=0^0$	$t^0=18^0$
1.	0·030 %	0·035 %	0·037 %	0·047 %	0·065 %	0·055 %
2.	− 0·030	+ 0·002	− 0·015	− 0·002	− 0·013	− 0·023

Die Mittel der Abweichungen 1. sind sehr bedeutend kleiner als die möglichen Fehler der Bestimmungen. Nur sehr selten kommen einzelne Abweichungen vor, die $\pm$ 0·15 % bis $\pm$ 0·10 % betragen und einem Fehler von 10—30 Atmosphären der Druckbestimmung entsprechen würden.

Die Beobachtungen bei 18° sind von Fink nicht genau bei 18° ausgeführt, dieselben wurden daher, bevor aus ihnen die Gleichungen berechnet wurden, sämtlich auf die Temperatur von genau 18° reduziert.

$NaCl$ $t = 0$.

1.	$q =$ 0·01587	$(p-1)$ − 0·000005977	$(p-1)^2$	(4·5)
2.	0·01163	3717		(2·5)
3.	0·00854	3623		(3·5)
4.	0·00356	0618		(4·5)
		0·000003334 = b_m.		

$NaCl$ $t = 18$.

1.	$p =$ 0·009034	$(p-1)$ − 0·000003044	$(p-1)^2$	(4·5)
2.	0·006820	1778		(3·5)
3.	0·004956	1700		(3·5)
4.	0·003782	2359		(3·5)
		0·000002220 = b_m.		

HCl $t = 0$.

1.	$q =$ 0·01834	$(p-1)$ − 0·000007083	$(p-1)^2$	(2·5)
2.	0·01552	4608		(3·5)
3.	0·01359	3669		(2·5)
4.	0·00878	1090		(4·5)
5.	0·00705	2880		(3·5)
		0·000003850 = b_m.		

HCl $t = 18$.

1.	$q =$ 0·01121	$(p-1)$ − 0·000002313	$(p-1)^2$	(2·5)
2.	0·01081	2138		(3·5)
3.	0·01032	3137		(2·5)
4.	0·00743	0242		(2·5)
5.	0·00675	1833		(4·5)
		0·000001933 = b_m.		

$ZnSO_4$ $t = 0$.

1.	$q =$ 0·02808	$(p-1)$ − 0·000009118	$(p-1)^2$	(3·5)
2.	0·02422	6293		(3·5)
3.	0·01481	6468		(3·5)
4.	0·00823	3490		(4·5)
		0·000006342 = b_m.		

$ZnSO_4$ $t = 18$.

1.	$q =$	0·02171 $(p-1)$	$-$ 0·000006146 $(p-1)^2$	(3·5)
2.		0·02054	5938	(3·5)
3.		0·01107	3341	(3·5)
4.		0·00762	3586	(4·5)
			0·000004752 $= b_m$.	

Gemäss den unter 4. gegebenen Bedingungen müssen die Koëffizienten b, die sich auf verschieden konzentrierte Lösungen desselben Stoffes bei derselben Temperatur beziehen, untereinander gleich sein.

Man ersieht aus der Tabelle, dass die Koëffizienten b in der Mehrzahl der Fälle mit der Konzentration weder regelmässig zu- noch abnehmen. Gleichheit derselben kann natürlich nicht erwartet werden, weil auf sie, wie folgende Rechnung lehrt, die Beobachtungsfehler einen besonders starken Einfluss üben.

1. Betrachtet man in der Gleichung $q = ap - bp^2$ a und b als abhängig allein von q, so erhält man durch Differenzieren die Gleichung $\delta q = p\delta a - p^2\delta b$, woraus folgt $\delta b = -\frac{\delta q}{p^2}$ und $\delta a = \frac{\delta q}{p}$. δb giebt den Einfluss eines Fehlers von $q\,(\delta q)$ in seiner Wirkung auf b. Eine analoge Bedeutung hat δa.

Gemäss den Angaben von Fink ist der maximale Fehler bei der Einstellung der in die Wheatstonesche Kombination eingeschalteten Walze $\pm 0{\cdot}1$ mm. Diesem Fehler entsprechen unter den von Fink eingehaltenen Bedingungen etwa $\pm 0{\cdot}03\,\%$ des gemessenen Widerstandes. Da während aller Messungen an ein und derselben Lösung diese samt Widerstandsgefäss in der Cailletetschen Pumpe verblieb, so darf der angegebene Fehlerbetrag als das relative Maximum der Fehler, mit denen die q-Werte derselben Lösung behaftet sind, betrachtet werden. q kann also um 3 Einheiten der zweiten Stelle unrichtig bestimmt sein.

Diesem Fehler von q entspricht, wenn a einen Wert von etwa 1×10^{-2} hat, ein Fehler des Koëffizienten a bei 100 Atmosphären von $\pm 3\,\%$, bei 500 Atmosphären von $\pm 0{\cdot}6\,\%$. Hat b einen absoluten Wert von etwa 5×10^{-6}, so bewirkt obiger Fehler von q bei 100 Atm. einen Fehler von $\pm 60\,\%$, bei 200 Atm. von $\pm 8\,\%$, bei 500 Atm. von $\pm 2\,\%$ in b. Man sieht, dass die Fehler von q bei höheren Drucken nicht sehr entstellend auf die Koëffizienten a und b wirken.

2. Nimmt man an, dass in der Gleichung $q = ap - bp^2q$ richtig bestimmt ist und fragt sich, wie ein Fehler in der Bestimmung von p die Koëffizienten a und b beeinflusst; — in analoger Weise wie oben erhält man: $\delta b = \frac{\delta p}{p^2}\,a - \frac{2b}{p}$ und $\delta a = 2b - \frac{\delta p}{p}\,a$.

Da a circa 10000mal grösser ist als $2b$, so kann man schreiben: $\frac{\partial a}{a} = -\frac{\partial p}{p}$, a fällt um ebensoviel Prozent zu gross aus, als p zu klein bestimmt ist. Über den Einfluss eines Fehlers in p auf den Koëffizienten b giebt folgende Zusammenstellung Rechenschaft. Die absoluten Grössen der Koëffizienten sind zu $a = 1 \times 10^{-2}$ und $b = 5 \times 10^{-6}$ angenommen. Einem Fehler von $(p : \partial p = 10\,\%)$ entspricht bei 100 Atm. ein Fehler in b von 200 %, bei 200 Atm. von 100 %, bei 300 Atm. von 66 %, bei 400 Atm. von 50 % und bei 500 Atm. von 40 %. Bei gleichen p-Werten ist ∂b proportional den prozentischen Fehlern von p.

Hieraus folgt, dass beim Studium des Einflusses des äusseren Drucks auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen in erster Linie die Aufmerksamkeit auf genügende Druckbestimmung zu richten ist. Dieses ist, wie ja Fink selbst hervorhebt, bei seinen Messungen nicht in genügender Weise geschehen. Er mass die Drucke mit einem Bourdon-Manometer, welches nicht kalibriert war. Bei Wiederholung und Erweiterung der Finkschen Messungen wären die neuen Amagat zu verdankenden Fortschritte der Experimentierkunst bei hohen Drucken anzuwenden. Gestattet doch das Manometer mit frei beweglichen Kolben eine Druckbestimmung innerhalb der Finkschen Druckgrenzen bis auf 1 %.

Betreffs der uns interessierenden Gleichheit der Koëffizienten b folgt, dass die Versuchsfehler so stark auf dieselben wirken, dass die Abweichungen von der Gleichheit derselben ausnahmlos durch Versuchsfehler erklärt werden können. Um für die folgende Rechnung zu richtigeren b-Werten zu gelangen, nehmen wir aus allen b-Werten für jede der 6 Gleichungsgruppen das Mittel (b_m).

Mit Hilfe des bekannten Einflusses des äusseren Drucks auf den elektrischen Widerstand kann man die Binnendrucke der betreffenden Lösungen ermitteln, indem man die Abscissenverschiebungen $(p_2 - 1)$, $(p_3 - 1) \ldots (p_n - 1)$ gemäss den Gleichungen 4. berechnet. In Anwendung auf unseren Fall erhält man, die Koëffizienten a mit der Nummer der betreffenden Gleichung bezeichnend:

$$\left.\begin{aligned} a_1 - 2b_m(p_2 - 1) &= a_2 \\ a_2 - 2b_m(p_3 - 1) &= a_3 \\ a_3 - 2b_m(p_4 - 1) &= a_4 \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Nach den Gleichungen (3) besteht zwischen den gefundenen Verschiebungen der Anfangspunkte der Kurven $q = a(p-1) - b(p-1)^2$ auf die Abscissenaxe und den Differenzen zwischen den Binnendrucken der entsprechenden Lösungen die Beziehung: $(p_2 - 1) = \Delta K_2 - \Delta K_1$; $(p_3 - 1) = \Delta K_3 - \Delta K_1$ u. s. w. Um die Werte ΔK_2, ΔK_3 u. s. w. zu er-

halten, wurde für das bekannte spezifische Volumen der verdünntesten Lösung ihr ΔK-Wert[1]) dem Isobarendiagramm des Wassers entnommen und in die letzten Gleichungen eingeführt. Die so erhaltenen ΔK sind mit den nach dem Parallelitätsgesetze der thermodynamischen Oberflächen gefundenen ΔK in folgender Zusammenstellung verglichen. Aus den ΔK-Werten, die sich aus den Versuchsdaten bei 0° und 18° ergeben, wurden die Mittelwerte genommen und unter $\frac{\Delta K_0 + \Delta K_{18}}{2}$ verzeichnet.

	NaCl $t=0°$	$t=18°$	*HCl* $t=0°$	$t=18°$	$ZnSO_4$ $t=0°$	$t=18°$
$\Delta K_2 - \Delta K_1 = p_1 - 1 =$	636	499	217	104	304	123
$\Delta K_3 - \Delta K_1 = p_2 - 1 =$	1099	918	366	230	1046	1120
$\Delta K_4 - \Delta K_1 = p_3 - 1 =$	1846	1183	736	978	1565	1483
$\Delta K_5 - \Delta K_1 = p_4 - 1 =$			869	1154		

P%[2])		ΔK aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf den elektrischen Widerstand $t=0°$	$t=18°$	ΔK dem Isobarendiagramm des Lösungsmittels entnommen	$\frac{\Delta K_0 + \Delta K_{18}}{2}$
			NaCl.		
0·99	ΔK_1	—	—	114	—
4·99	ΔK_2	750	603	543	676
9·90	ΔK_3	1213	1032	1093	1122
14·82	ΔK_4	1960	1297	1608	1628
			HCl.		
0·98	ΔK_1	—	—	79	—
5·02	ΔK_2	296	183	418	239
10·24	ΔK_3	445	309	910	377
18·16	ΔK_4	815	1057	2064	936
25·34	ΔK_5	948	1263	2999[3])	1105
			$ZnSO_4$.		
0·96	ΔK_1	—	—	70	—
9·67	ΔK_2	361	180	696	270
23·50	ΔK_3	1103	1177	1464	1140
29·64	ΔK_4	1622	1540	1828	1581

Die aus dem Einfluss des äusseren Drucks auf den elektrischen Widerstand der Lösungen und die aus ihren Wärmeausdehnungen, also auf zwei voneinander vollkommen unabhängigen Wegen, erhaltenen ΔK-Werte stimmen in Anbetracht der Wirkung der Versuchsfehler in be-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 178. 1894.

[2]) Menge des Gelösten in 100 g Lösung.

[3]) Dieser Wert ist gradlinig extrapoliert worden und wohl um einige 100 Atmosphären zu gross.

friedigender Weise überein. Bei Chlornatriumlösungen sind die aus Finks Messungen berechneten ΔK etwas grösser als die aus den spezifischen Volumina gefundenen. Bei Zinksulfatlösungen findet das Gegenteil statt. Am schlechtesten ist die Übereinstimmung bei Lösungen von Salzsäure.

Alles in allem stützt das gewonnene Resultat den anfangs aufgestellten Satz von der gleichen Wirkung gleicher Änderungen des äusseren und inneren Drucks auf die Eigenschaften der Lösungen.

IV.

Reduktion des Leitvermögens auf den Binnendruck des Lösungsmittels.

Zur Darstellung der prozentischen Änderung des elektrischen Widerstandes in ihrer Abhängigkeit von den ΔK-Werten der Lösungen hat man folgende Daten:

1. Die nach dem Parallelitätsgesetze der thermodynamischen Oberflächen gefundenen ΔK-Werte[1]).

2. Die ersten Differentialquotienten von q nach p für $p=0$, die Koëffizienten a für die entsprechenden bekannten ΔK-Werte.

Die Koëffizienten a können in ihrer Abhängigkeit von ΔK bei $NaCl$- und HCl-Lösungen als gerade Linien dargestellt werden, bei Zinksulfatlösungen als Stücke von Parabeln. Aus der Konstruktion wurden die α und β respektive γ bestimmenden Elemente der Gleichung $\frac{\delta q}{\delta K} = \alpha - \beta \Delta K - \gamma \Delta K^2$ entnommen. Durch Integration dieser Gleichung von 0 bis ΔK erhält man q als Funktion von ΔK:

$$q = \alpha \Delta K - \frac{\beta}{2} \Delta K^2 - \frac{\gamma}{3} \Delta K^3.$$

Schliesslich wurden für die Lösungen folgender Konzentrationen die prozentischen Abnahmen des Widerstandes, verursacht durch das Anwachsen von ΔK, berechnet. Diesen Korrektionen entsprechende Beträge müssen von dem molekularen Leitvermögen subtrahiert werden, um dasselbe vom Einfluss des mit der Konzentration sich ändernden Binnendrucks zu befreien.

---

[1]) Siehe diese Zeitschr. **13**, 178. 1894. Für Zinksulfatlösungen werden die spezifischen Volumina der 2·0, 1·0, 0·5 und 0·1 g-Mol. enthaltenden Lösungen bei den Temperaturen 0°, 10°, 15°, 20° und 30°, die zur Eruierung der ΔK dienten, später einmal im Zusammenhang mit anderen Bestimmungen veröffentlicht werden.

HCl	$t = 0°$	$q = 0{\cdot}0183\,\Delta K - 0{\cdot}0000026\,\Delta K^2$	
	$t = 18$	$q = 0{\cdot}0113\,\Delta K - 0{\cdot}0000009\,\Delta K^2$	
$NaCl$	$t = 0$	$q = 0{\cdot}0167\,\Delta K - 0{\cdot}0000040\,\Delta K^2$	
	$t = 18$	$q = 0{\cdot}0091\,\Delta K - 0{\cdot}0000018\,\Delta K^2$	
$ZnSO_4$	$t = 0$	$q = 0{\cdot}0280\,\Delta K - 0{\cdot}00000198\,\Delta K^2$	$- 1{\cdot}14 \times 10^{-9}\,\Delta K^3$
	$t = 18$	$q = 0{\cdot}0218\,\Delta k - 0{\cdot}00000050\,\Delta K^2$	$- 1{\cdot}30 \times 10^{-9}\,\Delta K^3$

			Prozentische Korrektion des Leitvermögens bei	
HCl	n_v	ΔK	0°	18°
	4·0	1360	20·1	13·7
	2·0	640	10·6	3·8
	1·0	320	5·5	3·5
	0·5	180	3·2	2·0
	0·1	32	0·6	0·4
	0·01	3	0·0	0·0
$NaCl$				
	4·0	2180	17·4	11·3
	2·0	1250	14·7	8·6
	1·0	660	9·3	5·2
	0·5	337	5·0	2·8
	0·1	73	1·2	0·7
	0·01	7	0·1	0·1
$ZnSO_4$				
	2·0	1514	33·9	27·3
	1·0	997	24·8	19·9
	0·5	541	14·4	11·6
	0·1	115	3·2	2·5
	0·01	11	0·3	0·2

V.

Über die Ursachen der Vergrösserung des Leitvermögens durch Erhöhung des äusseren und inneren Drucks.

Nach den Anschauungen von Arrhenius hängt das Leitvermögen einer Lösung von 3 Faktoren ab, der Anzahl der freien Ionen, der Reibung der Ionen an den Molekülen des Lösungsmittels und der Reibung der Ionen aneinander und an den nicht dissociierten Molekülen des gelösten Stoffes. Alle 3 Bestimmungsstücke des Leitvermögens können durch Erhöhung des inneren Druckes in der Lösung geändert werden.

Die Frage nach der Änderung der Anzahl freier Ionen bei Änderung des äusseren Drucks auf eine Salzsäurelösung ist schon von Röntgen[1]) untersucht worden. Er invertierte Rohrzuckerlösungen unter

[1]) Wied. Ann. **45**, 98. 1892.

verschiedenen Drucken mit Salzsäure und zog aus seinen Versuchen den Schluss, dass eine Vermehrung des äusseren Drucks die Reaktion um ein Geringes verzögert. Prüft man aber Röntgens Angaben näher, so kann man ihm die Berechtigung jenen Schluss zu ziehen nicht wohl zugestehn. Berechnet man nämlich aus den Angaben Röntgens die Konstante der Inversionsgeschwindigkeit, so weichen die Werte der Konstanten derselben Lösung zu verschiedenen Zeiten viel erheblicher voneinander ab, als die Konstanten der unter gewöhnlichem und eine Zeitlang unter dem Drucke von 500 Atm. invertierten Lösungen. Die von Röntgen beobachteten Verschiedenheiten im Verlauf der Inversionsreaktion unter verschiedenen Drucken sind also kleiner als die nicht unbedeutenden Fehler seiner Messungen, die durch Temperaturschwankungen seiner Lösungen sich vollkommen erklären lassen. Immerhin ist das Resultat Röntgens in einer Beziehung wertvoll; wir erfahren, dass die Menge der Ionen in der Salzsäurelösung durch den Druck von 500 Atm. nur unerheblich geändert wird.

Demnach muss die Verbesserung des Leitvermögens bei steigendem Druck hauptsächlich durch Verminderung der Ionenreibung an den Molekeln des Lösungsmittels bedingt sein. Den Änderungen der inneren Reibung von Lösungen geht nach G. Wiedemann die Ionenreibung parallel. In der That vermindert sich nach Röntgen[1]), Warburg und Sachs[2]) die innere Reibung des Wassers mit steigendem Druck.

Nach Warburg und Sachs vermindert sich die innere Reibung bei steigendem Druck einzig und allein beim Wasser, bei anderen Flüssigkeiten nimmt dieselbe mit steigendem Druck zu. Dementsprechend nimmt das Leitvermögen bei wässerigen Lösungen mit steigendem Druck zu, bei Lösungen in anderen Flüssigkeiten müsste es aber mit steigendem Druck abnehmen. Ist die Binnendruckskorrektion des Leitvermögens bei wässerigen Lösungen negativ, so wird dieselbe bei allen übrigen Lösungen positiv.

Nach Amagat unterscheidet sich das Wasser hinsichtlich seiner Wärmeausdehnung unter Druck, und der Abhängigkeit der Kompressibilitäten von der Temperatur nur bis zur Temperatur von $+50^0$ von allen übrigen Flüssigkeiten, wahrscheinlich wird auch die innere Reibung des Wassers über 50^0 mit steigendem Druck sowie bei allen anderen Flüssigkeiten zunehmen, dementsprechend muss auch die Binnendruckskorrektion des Leitvermögens bei höheren Temperaturen von negativen zu positiven Werten übergehen.

[1]) Wied. Ann. **22**, 510. 1884.
[2]) Wied. Ann. **22**, 518. 1884.

Aus den auf S. 443 verzeichneten Binnendruckskorrektionen für die Temperatur 0° und 18° kann man diejenige Temperatur berechnen, für die q, die Binnendruckskorrektion, null wird. Man findet folgendes mit unseren Erwartungen übereinstimmende Resultat. Aus den q-Werten für Salzsäurelösung ergiebt sich die Temperatur, bei der $q = 0$ wird, bei welcher der äussere Druck keinen Einfluss auf die innere Reibung des Wassers ausübt, zu 51°, aus den Daten für Chlornatriumlösungen zu 44° und aus denen für Zinksulfatlösungen zu 90°, im Mittel also zu 60°.

8./20. Mai 1894.

Zur Theorie der Flüssigkeiten und Gase. II.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In meiner Abhandlung „Bemerkung über den Molekulardruck“ in dieser Zeitschr. (**12**, 2), habe ich dargethan, dass die van der Waalssche Formel für den Molekulardruck[1]) die Bedingung für die Thatsache ist, dass zwischen Molekulardruck und Molekularpotential dieselbe Beziehung besteht, wie durch die Grundgleichung der Hydrodynamik zwischen Aussendruck (p) und Potential der äusseren Kräfte dargestellt wird. Das heisst, wenn K der Molekulardruck, ϱ die Densität und V das Molekularpotential bedeutet, so würde man haben:

$$dK = -\varrho\, dV.$$

dK und dV sind hier Differentiale längs einer Strecke.

Bei diesen Betrachtungen denken wir uns, dass durch passende Wahl des Kräftefeldes (auswendig) sich verschiedene Densitäten nebeneinander befinden.

Es ist meine Absicht hier diese Gleichung zu beweisen.

Betrachten wir zu diesem Zweck ein willkürlich gestaltetes Stückchen im Inneren der Flüssigkeit oder des Gases. Die Kräfte, welche auf ein Molekül dieses Teiles wirken, sind dreierlei Art:

1. die äussere Kraft des Kräftefeldes,
2. die molekularen Anziehungskräfte aller übrigen Molekeln,
3. die Stosskräfte der umgebenden Molekeln.

Kraft einer bekannten Gleichung der Dynamik haben wir also für ein Molekül:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\frac{dV_1}{dx} - m\frac{dV_2}{dx} + f\cos\alpha.$$

V_1 ist das Potential der äusseren Kräfte,

V_2 ist das Potential der Molekularkräfte (ein solches vorausgesetzt),

---

[1]) Diese Formel ist bekanntlich $\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Temperaturfunktion darstellt.

f ist die Resultierende der Stosskräfte, oder will man auf die Natur dieser Kräfte nicht näher eingehen, so ist f die Resultierende aller Kräfte ausserhalb der Kräfte sub 1 und 2;

α ist weiter der Winkel zwischen dieser Resultierenden und der x-Axe.

Durch Zusammenziehung dieser Kräfte auf alle Molekeln der Flüssigkeitsteilchen erhalten wir:

$$\Sigma m \frac{d^2x}{dt^2} = -\Sigma m \frac{dV_1}{dx} - \Sigma m \frac{dV_2}{dx} + \Sigma f \cos\alpha. \qquad \text{(I)}$$

Betrachten wir erstens den Ausdruck $\Sigma f \cos\alpha$. Er besteht aus zwei Teilen:

1. der x-Komponente der „Stosskräfte" der Molekeln des Flüssigkeitsstückchens untereinander;
2. der x-Komponente der „Stosskräfte" der das Flüssigkeitsstückchen umgebenden Molekeln.

Das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung sagt uns, dass der erste Teil $=0$ ist, und wir können $\Sigma f \cos\alpha$ auffassen als die x-Komponente eines kinetischen Druckes der umgebenden Flüssigkeit auf das Flüssigkeitsstückchen.

Nennen wir f positiv in einer Richtung gegen das Stückchen hin, so müssen wir schreiben $-\Sigma f \cos\alpha$.

Hätten wir unmittelbar das Prinzip von d'Alembert auf das Flüssigkeitsstückchen angewendet, so hätten wir eine Gleichung von ganz derselben Form wie Gleichung (I) erhalten. $-\Sigma f \cos\alpha$ hätte wieder den kinetischen Druck der umgebenden Flüssigkeit vorgestellt, aber $-m\frac{dV_2}{dx}$ hätte eine andere Bedeutung erhalten, denn bei unserer Betrachtung ist V_2 das Potential der molekularen Anziehungskräfte aller übrigen Molekeln auf unser Molekül, und bei der Betrachtung von d'Alembert ist $-m\frac{dV_2}{dx}$ [1]) die x-Komponente der Molekularkräfte nur ausserhalb des Flüssigkeitsstückchens. Die Sache kommt darauf hinaus, dass wir das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung wohl auf die Stosskräfte, aber nicht auf die Anziehungskräfte anwenden. V_2 ist deshalb das Potential im Schwerpunkt eines Molekels in Beziehung zu den anderen Molekeln.

[1]) Genauer: die Kraft, welche bei unmittelbarer Anwendung des Prinzips d'Alembert an die Stelle von $-m\frac{dV_2}{dx}$ kommt.

Betrachten wir in Gleichung (I) erstens den Ausdruck $\Sigma m \frac{d^2x}{dt^2}$.

Ist ξ die x-Koordinate des Schwerpunktes unseres Flüssigkeitsstückchens, so hat man $\Sigma m \frac{d^2x}{dt^2} = M \frac{d^2\xi}{dt^2}$, wenn M die ganze Masse des Stückchens darstellt. Da nun der Schwerpunkt nur geringe Oscillationen machen kann, haben wir im Mittel: $M \frac{d^2\xi}{dt^2} = \Sigma m \frac{d^2x}{dt^2} = 0$ und die Gleichung (I) wird $-\Sigma m \frac{dV_1}{dx} - \Sigma m \frac{dV_2}{dx} - \Sigma f \cos\alpha = 0$.

Nennen wir die durchschnittliche Densität in einem Punkt ϱ und den kinetischen Druck auf die Einheit der Oberfläche unseres Flüssigkeitsstückchens Θ, so können wir also schreiben:

$$-\int \varrho \frac{dV_1}{dx} dx\,dy\,dz - \int \varrho \frac{dV_2}{dx} dx\,dy\,dz - \int \Theta \frac{\delta x}{\delta n} ds = 0.$$

ds ist ein Element der Oberfläche des Flüssigkeitsteilchens und δn die Differentiale längs der Normalen.

Dem Satz von Green zufolge haben wir

$$\int \Theta \frac{\delta x}{\delta n} ds = \int \frac{d\Theta}{dx} dx\,dy\,dz$$

und deshalb:

$$-\int \varrho \frac{dV_1}{dx} dx\,dy\,dz - \int \varrho \frac{dV_2}{dx} dx\,dy\,dz = \int \frac{d\Theta}{dx} dx\,dy\,dz$$

oder für die Einheit des Volumens:

$$-\varrho \frac{dV_1}{dx} - \varrho \frac{dV_2}{dx} = \frac{d\Theta}{dx}. \tag{IIa}$$

Nächst der Gleichung (IIa) bestehen die Gleichungen:

$$-\varrho \frac{dV_1}{dy} - \varrho \frac{dV_2}{dy} = \frac{d\Theta}{dy}, \tag{IIb}$$

$$-\varrho \frac{dV_1}{dz} - \varrho \frac{dV_2}{dz} = \frac{d\Theta}{dz}. \tag{IIc}$$

Das giebt durch Zusammenziehung:

$$d\Theta = -\varrho (dV_1 + dV_2). \tag{III}$$

Wenn p den Druck in einer Flüssigkeit bedeutet, so ist die Grundgleichung der Hydrodynamik: $dp = -\varrho dV_1$, und durch Kombination dieser Gleichung mit (III) ergiebt sich deshalb:

$$d(\Theta - p) = -\varrho dV_2.$$

Betrachten wir nun den hydrostatischen Druck p als die Differenz zwischen dem kinetischen (oder thermischen) Druck und dem Molekulardruck und schreiben wir $p = \Theta - K$ oder $\Theta - p = K$, so erhalten wir:

$$dK = -\varrho dV_2 \text{ w. z. b. w.}$$

V_2 ist das Potential der als homogen gedachten Flüssigkeit. Sind die Molekeln unveränderlich, so ist deshalb V_2 auch der Mittelwert des Potentials. Sind die Molekeln dagegen nicht als unveränderliche Kraftzentra aufzufassen, so ist die totale Arbeit für die Änderung der Dichte die Summe von zwei Ausdrücken, und dV_2 ist nur einer dieser Teile. In meiner „Bemerkung über den Molekulardruck“ [1]) habe ich für diese Teile Kdv und $-T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$ angewiesen und unabhängig von der Form des Molekulardruckes gezeigt, dass Kdv die Arbeit darstellt, die Molekeln voneinander zu entfernen, während der Teil $-T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$ dient zur Änderung der „inneren“ Energie der Molekeln als Systeme auf sich selbst betrachtet.

In seiner „Thermodynamischen Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung“ Zusatz I, Seite 710 [2]), macht van der Waals eine analoge Bemerkung, wenn er sagt:

„Wenn aber der wirkliche Sachverhalt [3]) bei den Flüssigkeiten von dem eben dargelegten abweicht, wie dies der Annahme, dass a in meiner Theorie von der Temperatur abhängt, entspricht, so wird der zweite Teil der Energie $a_0 \varrho \tau f'(\tau)$ {τ ist hier die Temperatur und ϱ die Densität} als eine ergänzende Energie aufzufassen sein. Man kann von dieser Energie sagen, dass sie den Molekülen zukommt durch den besonderen Zustand, in dem diese sich je nach den Werten von ϱ und τ befinden.“

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 2.

[2]) Diese Zeitschr. **13**, 4.

[3]) van der Waals deutet hier auf die Auffassung der Molekeln als unveränderlicher Kraftzentra, die im Mittel gleiche Abstände voneinander haben. Er sagt: „An Stelle der gleichmässig den Raum füllenden mathematischen Flüssigkeit kann man auch eine Flüssigkeit setzen, bei der die Materie zwar in Molekülen zusammengezogen ist, aber die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül sich an einer bestimmten Stelle des Raumes befindet, überall gleich gross ist. Dies setzt voraus, dass die Moleküle fortwährend ganz willkürlich im Raume verteilt sind und nicht, wie im künstlichen Problem, die kleineren oder grösseren Abstände derselben der Wahrscheinlichkeit nach bevorzugt sind. Überdies muss noch angenommen werden, dass die Kräfte zwischen zwei Molekülen nur von der Lage eines einzelnen Punktes in jedem Molekül bestimmt werden.“

Wenn ich, anstatt K unbestimmt zu lassen, für K die Formel von van der Waals $K = \frac{a_0 f(T)}{v^2}$ genommen hätte, so würde $-T\left(\frac{dK}{dT}\right)dv$ ergeben haben $-a_0 \frac{Tf(T)}{v^2} dv = a_0 Tf'(T) d\frac{1}{v}$ oder $a_0 \tau f'(\tau) d\varrho$. Van der Waals bedient sich, wie man sieht, des Integrals, während ich das Differential behalten habe, und ich habe dies mit Vorsatz gethan. Denn $-T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v dv$ ist ein isothermisches Differential, und deshalb kann das Integral $a_0 Tf'(T)\varrho$ nicht aufgefasst werden als eine Funktion, welche die innere Energie der Molekeln für jede ϱ und T bestimmt. Vielmehr kommt eine von der Temperatur abhängige Konstante hinzu.

Wie ich gezeigt habe, folgt aus den beiden Gleichungen

$$dK = -\varrho dV_2 \quad \text{(IV)} \qquad \text{und } \tfrac{1}{2} dV_2 = Kdv$$

die Formel von van der Waals für den Molekulardruck. Die letzte Gleichung sagt aus, dass die Vermehrung der potentiellen Energie der Masseinheit (das ist das halbe Potential) ungeachtet der Arbeit für die Disgregation der Molekeln pro Volumeinheit dem Molekulardruck gleich ist, und folgt unmittelbar aus den Betrachtungen von van der Waals in „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ Seite 32.

Um die Formel von van der Waals für den Molekulardruck zu beweisen, kann man auch, wie folgt, verfahren. In meiner Arbeit „Theorie der Vloeistoffen en Dampen“[1]) habe ich bewiesen, dass, falls der Diameter der Molekeln verschwindend klein ist in Beziehung zu der Attraktionssphäre, folgende Relation zwischen Kohäsion (oder Molekulardruck), potentieller Energie und Densität besteht

$$K = -\tfrac{1}{2} V\varrho \text{ oder:} \qquad \text{(Der Index ist weggelassen.)}$$

Die Kohäsion im Inneren einer Flüssigkeit ist der potentiellen Energie der Masseinheit gleich. Hierbei ist an eine bestimmte Temperatur gedacht, und die potentielle Energie ist $= 0$ gesetzt, wenn die Molekeln sich ausserhalb der Attraktionssphäre befinden. Nimmt man im letzterem Falle die Konstante der potentiellen Energie nicht für verschiedene Temperaturen gleich an, so dass man die Konstante auch nicht für jede Temperatur $= 0$ nehmen kann, so wird die Beziehung: $f(T) + V = -2Kv$, oder wenn man V, die potentielle Energie, anstatt des Potentials darstellt:

$$f(T) + V = -Kv. \qquad \text{(V)}$$

[1]) Seite 55.

Dass die Gleichung sich nur ändern kann wegen möglicher Änderungen der Konstante durch Temperaturänderung, geht daraus hervor, dass Änderungen der Kräftefunktion die Grösse K und V auf dieselbe Weise beeinflussen.

Durch Differentiation der Gleichung (V) nach T erhalten wir:

$$\left(\frac{dV}{dv}\right)_T = -K - v\left(\frac{dK}{dv}\right)_T \qquad \text{(a)}$$

Wir hätten weiter:

$$\tfrac{1}{2} v dK = -dV^{1}) \text{ (bei konstanter Temperatur)},$$

oder

$$\left(\frac{dV}{dv}\right)_T = -\tfrac{1}{2} v\left(\frac{dK}{dv}\right)_T. \qquad \text{(b)}$$

Durch Elimination von $\left(\frac{dV}{dv}\right)_T$ aus (a) und (b):

$$\tfrac{1}{2} v\left(\frac{dK}{dv}\right)_T = -K,$$

oder

$$\frac{dK}{K} = -2\frac{dv}{v} \text{ (bei konst. Temp.)},$$

$$\log K = -2\log v + \log f(T),$$

oder

$$K = \frac{f(T)}{v^2}.$$

In meinem Aufsatze „Thermodynamische Betrachtungen über Molekulardruck“ [2]) habe ich als thermodynamischen Ausdruck für den Molekulardruck gefunden

$$K = T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

In folgender Weise wünsche ich diesen Ausdruck noch etwas anders zu beweisen und kraft dieser Beziehung eine Bemerkung zu machen. Auf Seite 148 finde ich

$$K = T\varphi(T_c v) - T\int_{T_c}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

T_c ist eine bestimmte, sonst willkürlich zu nehmende Temperatur. Ist $T = T_c$, so wird

$$K_c = T_c\varphi(T_c v) \text{ oder } \varphi(T_c v) = \frac{K_c}{T_c}$$

---

[1]) Die Gleichung war $dK = -\varrho dV_2$, aber $dV_2 = 2dV$.

[2]) Diese Zeitschr. (2) **13**, 148. Ich benutze diese Gelegenheit, Seite 152 unten und Seite 153 zurückzunehmen.

(K_c ist der Wert für $T = T_c$ und $v = v$), also:

$$K = \frac{T}{T_c} \cdot K_c - T \int_{T_c}^{T} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$$

oder

$$\frac{K}{T} = \frac{K_c}{T_c} - \int_{T_c}^{T} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Lassen wir nun (bei konstanter Densität) T_c immer grösser und grösser werden, so wird $\lim \frac{K_c}{T_c} = 0$, denn T_c wird ∞, und soll die Kohäsion bei Erhöhung der Temperatur nicht unendlich werden, so bleibt K_c endlich oder wird $= 0$. Wir haben deshalb:

$$K = + T \int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Hätten wir anstatt $\left(\frac{dV}{dv}\right)_T$, $\left(\frac{dK}{dv}\right)_T$ zwischen die Gleichungen (a) und (b) eliminiert, so hätten wir gefunden

$$K = \left(\frac{dV}{dv}\right)_T \text{ oder } dV = K dv. \qquad \text{(VI)}$$

(Eine Beziehung, welche nicht so leicht einzusehen ist, wie man gewöhnlich glaubt. Sie besteht nur unter Annahme einer Attraktionssphäre. Da der unmittelbare Beweis für Gleichung (VI) nicht kurz ist, habe ich vorgezogen, diese Gleichung aus (a) und (b) abzuleiten[1]).)

Für (V) erhalten wir deshalb $V = \int_{\infty}^{v} K dv$. Setzen wir $V = 0$ für unendliche Entfernung der Molekeln und denken wir also für jede Temperatur die Konstante $= 0$, so erhalten wir für V

$$V = -\int_{v}^{\infty} K dv = -\int_{v}^{\infty} dv \cdot T \int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = -T \int_{v}^{\infty} \int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv dT. \qquad \text{(VII)}$$

Ist also ε als Funktion von v und T gegeben, so kennt man auch V als Funktion von Volumen und Temperatur.

Meine Betrachtungen über Molekulardruck u. s. w. setzen nur voraus, dass der messbare Druck p aufgefasst werden kann als die Differenz zwischen einem thermischen Druck, welcher sich bei konstanter

[1]) Die Kohäsion und der Koëffizient von dv haben nämlich nicht dieselbe Bedeutung.

Dichte proportional der absoluten Temperatur ändert, und dem Molekulardruck. Für jeden Stoff, welcher durch zwei Parameter bestimmt ist, haben wir gefunden:

$$p = Tf(v) - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Denken wir uns nun die Molekularkräfte aufgehoben, so dass die Energie rein kinetisch wird und deshalb $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$, so wird auch $K = 0$ und wir erhalten $p = Tf(v)$, das heisst: der thermische Druck ist der Druck, welchen der Stoff ausüben würde, wenn die Molekeln einander nicht anzögen. Vernachlässigt man das Volumen der Molekeln, so würde unter diesen Umständen der Stoff also bestehen aus Massenpunkten, welche ohne Einfluss aufeinander mit Geschwindigkeiten (im Mittel), die eben so gross wie vor der Aufhebung der Kohäsion sind, sich in geraden Linien bewegen. Die Stoffe erhalten deshalb die Eigenschaften eines vollkommenen Gases und p wird $\frac{RT}{v}$. In diesem Falle von Molekeln ohne Ausdehnung haben wir also $\Theta = \frac{RT}{v}$. In seiner bekannten Arbeit hat van der Waals gezeigt, dass kraft der Ausdehnung der Molekeln der kinetische Druck im Verhältnis von $\frac{v}{v-b}$ sich ändert, wobei b mehr oder minder einfach zusammenhängt mit dem Volumen der Molekeln, so dass der thermische Druck wird:

$$\Theta = \frac{RT}{v} \cdot \frac{v}{v-b} = \frac{RT}{v-b}.$$

Die Zustandsgleichung $p = \Theta - K$ wird also: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{f(T)}{v^2}$ und wir sehen, dass es also möglich ist, die Zustandsgleichung von van der Waals als Korrektion der Gleichung $pv = RT$ abzuleiten ohne Hilfe der Virialgleichung.

Die Hypothese, welche der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional der absoluten Temperatur ist, ist hier ersetzt durch die Hypothese, dass der thermische Druck sich bei konstanter Dichte der absoluten Temperatur proportional ändert. Denn allein in diesem Falle ist in Gleichung

$$p = Tf(v) - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$$

$Tf(v)$ der thermische Druck [1]).

[1]) Man würde aber auch unmittelbar $Tf(v)$ als Definition des thermischen Druckes auffassen können.

Die Formel $K = T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ für den Molekulardruck habe ich[1]) durch partielle Integration umgesetzt zu:

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\int_T^\infty \frac{1}{T}\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T dT.$$

Da nun der Molekulardruck und der Ausdruck $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ nicht unendlich sind, so muss auch $\int_T^\infty \frac{1}{T}\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T dT$ endlich sein, und daraus geht hervor, dass für immer höhere Temperaturen $\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T$ sich immer mehr der Null nähern muss. Das heisst: für $T = \infty$ wird $\lim\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = 0$. Nun ist weiter $\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v$ und aus $p = Tf(v) - K$ folgt: $\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = -\left(\frac{d^2K}{dT^2}\right)_v$ deshalb: $\lim T\left(\frac{d^2K}{dT^2}\right) = 0$. K ist von der Form $\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Temperaturfunktion darstellt. Wir haben also:

$$\lim T\frac{d^2a}{dT^2} = 0.$$

Die Funktion muss deshalb für $T = \infty$ dieser Bedingung genügen. Die durch van der Waals vorgestellte Funktion $a = a_0 e^{1-\frac{T}{T_k}}$, wobei a_0 eine Konstante, genügt dieser Bedingung, denn $T\frac{d^2a}{dT^2}$ wird hier

$$a_0 \frac{T}{T_k^2} e^{1-\frac{T}{T_k}} \quad \text{oder} \quad \frac{a_0}{T_k^2} \cdot \frac{T}{e^{\frac{T}{T_k}-1}}.$$

Für $T = \infty$ wird Zähler und Nenner ∞.

Durch Differentiation $\frac{T}{e^{\frac{T}{T_k}-1}} = \frac{1}{\frac{1}{T_k}e^{\frac{T}{T_k}-1}}$ (für $T = \infty$) und der Bruch $\frac{T}{e^{\frac{T}{T_k}-1}}$ wird also null für $T = \infty$.

---

[1]) Thermodynamische Betrachtungen über Molekulardruck: Diese Zeitschr. (2) **13**, 151.

Wenn wir a als Funktion von T darstellen durch eine Kurve, so ist $a - T\frac{da}{dT}$ der analytische Ausdruck für das Stück, welches die Tangente von der a-Axe abschneidet, und $-T\frac{d^2a}{dT^2}$ ist der Differentialquotient dieses Ausdruckes. Für $T=\infty$ wird deshalb $a - T\frac{da}{dT}$ konstant, und wir sehen, dass die Kurve einer der T-Axe parallen [1]) Geraden asymptotisch ist. (Bei der Funktion $a = a_0 e^{1-\frac{T}{T_k}}$ fällt diese Gerade mit der T-Axe zusammen, denn a wird null für $T=\infty$.) Man könnte auch so sagen: $\lim\left(\frac{dc_v}{dv}\right)_T = 0$ giebt $T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$, oder $\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0$; das heisst: $p = Tf(v) + f(v)$. K wird deshalb eine Volumfunktion und a konstant oder null. Die Kurve ist deshalb asymptotisch an einer der T-Axe parallelen Geraden oder an der T-Axe selbst.

Anstatt abgesondert zu zeigen, dass der Molekulardruck von der Form $\frac{f(T)}{v^2}$ ist, könnte man bei der Ableitung der van der Waals-schen Zustandsgleichung auch unmittelbar ausgehen von der Gleichung

$$p = Tf(v) - T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT^2).$$

Für die potentielle Energie einer Flüssigkeit fand Gauss $V = C - \frac{A}{v}$; wobei für Gauss C und A Konstanten wären. Da aber durch Änderung der Molekeln die Kräftefunktion für zwei Flüssigkeitselemente durch Temperaturänderung Veränderung erleiden kann, betrachten wir C und A als Temperaturfunktionen. Ist die kinetische Energie eine Temperaturfunktion, so hat man deshalb auch $\varepsilon = f(T) - \frac{A}{v}$ und $T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ wird von der Form $\frac{a}{v^2}$, wobei a eine Temperaturfunktion darstellt. Die Gleichung wird also $p = Tf(v) - \frac{a}{v^2}$. Um die Form $\frac{RT}{v-b}$ für $Tf(v)$ festzustellen, kann man dann weiter wie oben gesagt handeln und die Zustandsgleichung $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ würde auf diese Weise unabhängig von der Virialgleichung abzuleiten sein.

---

[1]) Parallel, weil der Wert von a für höhere Temperaturen nicht ∞ wird.

[2]) Diese Zeitschr. (5) **12**, 673.

Thermodynamische Ableitung der Zustandsgleichung von van der Waals für Flüssigkeiten und Gase.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

Van der Waals gebührt das grosse Verdienst, zuerst durch wissenschaftliche Gründe eine Korrektion der Gesetze von Boyle und Gay-Lussac gegeben zu haben. Seine Betrachtungen gründen sich auf die Virialgleichung von Clausius und sind deshalb kinetischer Natur. Da nun hinsichtlich der Anwendung der Virialgleichung auf die kinetische Gastheorie zwischen verschiedenen hervorragenden Physikern keine völlige Übereinstimmung besteht, so erschien es mir nicht überflüssig zu untersuchen, was die Thermodynamik und Hydrostatik in dieser Hinsicht zu leisten vermag.

Die in früheren Aufsätzen von mir angenommene Hypothese, dass der thermische Druck sich bei konstanter Dichte proportional der absoluten Temperatur ändert, wird ersetzt durch eine mehr allgemeine Definition dieser Grösse, und weiter werden nur die folgenden drei Voraussetzungen gemacht:

1. Wie hoch die Temperatur auch sei, die Abweichungen der Gesetze von Boyle und Gay-Lussac sind immer endlich.
2. Zwei Flüssigkeitselemente ziehen einander an mit einer Kraft, welche bei einer bestimmten Temperatur nur abhängig ist von den Massen und dem Abstand, und die mit diesem Abstand stark abnimmt.
3. Die kinetische Energie ist eine Temperaturfunktion.

Ich glaube um so mehr berechtigt zu sein, Hypothese 1 voraussetzen zu dürfen, da die Erfahrungen lehren, dass bei höheren Temperaturen die Abweichungen von Boyle und Gay-Lussac kleiner werden.

Hypothese 2 ist die gewöhnliche Voraussetzung der Kapillaritätstheorie.

Bekanntlich hat man für einen Stoff, welcher durch zwei Parameter bestimmt ist ($\varepsilon =$ Energie, $T =$ Temperatur, $p =$ Druck):

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

oder

$$\frac{1}{T}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - \frac{p}{T^2} = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{d \cdot \frac{p}{T}}{dT}\right)_v = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

und das giebt durch Integration:

$$\frac{p}{T} = \int^T \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv + f(v)$$

Die untere Integrationsgrenze ist unbestimmt, und $f(v)$ besitzt eine Konstante, welche von dieser Grenze abhängig ist. Wählen wir für diese Grenze $T = \infty$, so wird $f(v)$ ein bestimmte Funktion von v, und wir erhalten

$$\frac{p}{T} = \int_{\infty}^{T} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right) dv + f(v) \quad \text{oder} \quad p = Tf(v) - T\int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT. \qquad (1)$$

Setzen wir die gewöhnliche Hypothese voraus, dass bei konstanter Temperatur die kinetische Energie sich nicht ändert, so dient die Energie $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ zum Teil zur Überwindung der Kohäsion und im Falle, dass die Molekeln dissociieren oder sich auf irgend eine Weise abändern, zum Teil zur Disgregation der Molekeln. Soll nun bei Erhöhung der Temperatur die Kräftefunktion zwischen zwei Flüssigkeits- oder Gaselementen nicht immer zunehmen (die Voraussetzung des Gegentheils würde mit der gewöhnlichen Auffassung ganz und gar im Streit sein)[1]), so sieht man deshalb, dass der Differentialquotient $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ bei höheren Temperaturen in jedem Fall nicht ins unendliche zunimmt. Er bleibt endlich (oder wird null). Weiter ist $T\int_{T}^{\infty} \frac{dT}{T} = -T\left\{\frac{1}{\infty} - \frac{1}{T}\right\} = +1$, und das Integral $T\int_{T}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv$ ist also endlich. Für endliche Temperaturen und Drucke ist deshalb $Tf(v)$ in der Gleichung (I) auch endlich. Die Bedeutung von $Tf(v)$ ist sehr einfach. Wenn für den Stoff das Gesetz

[1]) Und übrigens mit Voraussetzung 1.

von Joule gilt, das heisst, wenn die Energie eine Temperaturfunktion wäre, so würde man haben $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$ und der Ausdruck $T\int_T^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ würde auch null sein.

Man würde also haben $p = Tf(v)$. Der Ausdruck $Tf(v)$ würde deshalb den Druck vorstellen, falls der Stoff keine Kohäsion besitzt. Im Gegensatz zu meinen Betrachtungen in früheren Aufsätzen, wo ich die Hypothese voraussetzte, dass der Druck p als die Differenz zwischen einem thermischen Druck und der Kohäsion aufgefasst werden kann, wobei denn wieder der thermische Druck sich bei konstanter Densität proportional der absoluten Temperatur ändert, gebe ich hier unmittelbar als Definition des thermischen Druckes den Ausdruck $Tf(v)$, so dass die Kohäsion immer durch den Ausdruck $T\int_T^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ dargestellt wird. Wir haben also: Der thermische Druck ändert sich bei konstanter Densität der absoluten Temperatur proportional, wenn nur der Stoff durch zwei Parameter bestimmt ist, und ist weiter unabhängig von dem Aggregationszustand, falls stetiger Übergang vorausgesetzt wird. (Wenn die Grösse b in der Gleichung von van der Waals abhängig ist von der Temperatur, so fällt also der hier definierte thermische Druck nicht zusammen mit dem Ausdruck $\frac{RT}{v-b}$.)

Ist die kinetische Energie eine reine Temperaturfunktion, und ist die Kräftefunktion zwischen zwei Flüssigkeits- und Gaselementen bei einer bestimmten Temperatur nur abhängig von dem Abstand und stark abnehmend mit diesem Abstand, so folgt unmittelbar aus den Betrachtungen von Gauss über die potentielle Energie einer Flüssigkeit, dass die Energie ε (die Summe der potentiellen und kinetischen Energie) von der Form $\varepsilon = C - \frac{A}{v}$ wird[1]), wobei C und A Temperaturfunktionen darstellen. Mit Hilfe dieses Ausdruckes für ε finden wir:

$$T\int_T^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = T\int_T^{\infty} \frac{A}{T^2} dT \cdot \frac{1}{v^2} \quad \text{oder} \quad T\int_T^{\infty} \frac{A}{T^2} dT$$

durch die reine Temperaturfunktion a darstellend:

$$T\int_T^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = \frac{a}{v^2}.$$

[1]) Diese Zeitschr. (5) **12**, 671.

Die Zustandsgleichung wird deshalb für Flüssigkeiten und Gase:

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2}.$$

Wie ich bemerkt habe, ist $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ und das Integral $T\int_{\dot{T}}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ endlich. Durch partielle Integration finde ich[1])

$$T\int_{\dot{T}}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\int_{\dot{T}}^{\infty}\left(\frac{\partial c_2}{\partial v}\right)_T \frac{dT}{T}.$$

Das Integral $\int_{\dot{T}}^{\infty}\left(\frac{dc_2}{dv}\right)_T \frac{dT}{T}$ ist also endlich und deshalb für immer höhere Temperaturen $\lim \left(\frac{\partial c_2}{\partial v}\right)_T = 0$ oder $\lim T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_T = 0$[2]) oder $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v = 0$; das heisst, die Zustandsgleichung nimmt für immer höhere Temperaturen die Gestalt $p = tf(v) + f_1(v)$ an. (Die Grösse a nähert sich deshalb einer bestimmten Konstanten oder Null.) Denken wir uns nun v und ε als Funktionen von p und T dargestellt.

$\varepsilon = f(pT)$ giebt $d\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_p dT$ und deshalb

$$dq = \left(\frac{d\varepsilon}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_p dT + p\left(\frac{dv}{dp}\right)_T dp + p\left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT$$

$$d\eta = \frac{dq}{T} = \left\{\frac{1}{T}\left(\frac{d\varepsilon}{dp}\right)_T + \frac{p}{T}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T\right\} dp + \left\{\frac{1}{T}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_p + \frac{p}{T}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\right\} dT$$

$d\eta$ ist eine totale Differentiale und das giebt:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{d\varepsilon}{dp}\right)_T + \frac{p}{T}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T\right\} = \frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)_p + \frac{p}{T}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\right\}$$

oder nach der Herleitung:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Wenn wir $\varepsilon + pv$ als eine neue Funktion χ (die Wärmefunktion für konstanten Druck von Gibbs[3])) darstellen, so ist

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 2.

[2]) t ist die Temperatur von einer willkürlichen Temperatur abgerechnet, z. B. 0° Celsius.

[3]) Thermodynamische Studien von J. Willard Gibbs. Übersetzt von W. Ostwald, Seite 110.

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + v.$$

Wir hätten $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ also durch Zusammenziehung:

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{oder} \quad \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T = \frac{v}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \frac{v}{T}}{\partial T}\right)_p,$$

und das giebt durch Integration:

$$\frac{v}{T} = -\int_T^T \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T dT + F(p).$$

Die Funktion $F(p)$ besitzt eine Konstante, welche abhängig von der unteren Temperaturgrenze des Integrals ist. Nehmen wir diese Grenze ∞, so wird $F(p)$ bestimmt, und wir erhalten:

$$v = TF(p) + T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T dT. \tag{II}$$

Setzen wir

$$T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T dT = B. \tag{III}$$

Die Bedeutung von B ist leicht einzusehen. Denn wenn z. B. die Energie eine Temperaturfunktion wäre und das Gesetz von Boyle gälte, so wären ε und (pv) beide Temperaturfunktionen und deshalb $\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T = 0$ oder $B = 0$. In jedem Fall ist B also die Korrektion des Volumens bei vorgeschriebener Temperatur und Druck zufolge der Abweichungen von dem Gesetze $\varepsilon + pv =$ Temperaturfunktion. Denken wir uns das Volum immer grösser (bei konstantem Druck), so wird B nicht grösser; in jedem Falle nicht unendlich [1]), B ist deshalb endlich.

Durch partielle Integration finden wir:

$$\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T dT = -\int_T^\infty \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T d\,\frac{1}{T} = -\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right\}_T^\infty + \int_T^\infty \frac{1}{T}\frac{\partial \chi}{\partial p \partial T} dT =$$

$$= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T + \int_T^\infty \frac{1}{T}\frac{\partial \chi}{\partial p \partial T} dT.$$

Weiter ist

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = cp$$

[1]) Siehe Voraussetzung 1.

und deshalb $$\frac{\partial \chi}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$$

Das giebt:

$$B = T\int_{\dot{T}}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T dT = \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T + T\int_{\dot{T}}^{\infty} \frac{1}{T}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T dT.$$

Ist nun B endlich, so muss deshalb für immer höhere und höhere T $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ sich der Null nähern $\left(\text{oder } \lim\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ von } T=\infty\right)$.

Weiter ist $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p$ und also $\lim\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\right)_p = 0$

oder $$v = tF(p) + F_1(p).$$

Es versteht sich von selbst, dass ich mit unendlicher Temperatur nichts anderes meine, als Temperaturen, die so hoch sind, dass die gewöhnlichen Temperaturen damit verglichen sehr klein werden; ebenso sind unendliche Volumina aufzufassen. Für die Betrachtung des Integrals $\int_{\dot{T}}^{\infty}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T\left(\frac{dT}{T}\right)$ (Seite 459) gilt dieselbe Bemerkung. Man könnte auch nehmen: $\int_{\dot{T}}^{T_c}\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \frac{dT}{T}$. Ist nun T_c sehr gross, so wird $\int_{\dot{T}}^{T_c}\frac{dT}{T}$ sehr gross und $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ muss deshalb sehr klein werden, und je höher die Temperatur wird, um so weniger wird $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ von Null abweichen. Übrigens ist die absolute Temperatur schliesslich nichts anders, als der reciproke Wert der Funktion von Carnot. $T=\infty$ bedeutet deshalb, dass die Funktion von Carnot unendlich wenig von Null abweicht und $T=0$ sagt, die Carnotsche Funktion ist unendlich. In einer Theorie, wo die Temperatur Null betrachtet wird, kann man also auch „unendliche" Temperaturen betrachten. Wir haben deshalb:

Je grösser der Druck und das Volumen oder je kleiner die Funktion von Carnot, um so mehr gelten die beiden Gleichungen:

$$p = tf(v) + f_1(v) \qquad \text{(IV)}$$

und $$v = tF(p) + F_1(p), \qquad \text{(V)}$$

und hieraus können wir schliessen, welche Gestalt die Zustandsgleichung annimmt, falls die Carnotsche Funktion unendlich wenig von Null differiert.

Die beiden Gleichungen (IV) und (V) sind identisch. Wir haben also durch Elimination von t:

$$\frac{p-f_1(v)}{f(v)} \equiv \frac{v-F_1(p)}{F(p)} \qquad \text{(a)}$$

oder $$pF(p) - f_1(v)F(p) \equiv vf(v) - f(v)F_1(p).$$

Durch partielle Differentiation nach p:

$$pF'(p) + F(p) - f_1(v)F'(p) \equiv -f(v)F_1'(p).$$

Durch partielle Differentiation letzter Gleichung nach v:

$$-f_1'(v)F'(p) \equiv -f'(v)F_1'(p)$$

oder $$\frac{f_1'(v)}{f'(v)} \equiv \frac{F_1'(p)}{F'(p)}.$$

Die beiden Gliedergleichungen sind deshalb konstant und wir haben

$$f_1'(v) = e_1 f'(v) \text{ und } F_1'(p) = c_1 F'(p),$$

wobei c_1 eine Konstante ist. Durch Integration:

$$\text{(b)} \qquad f_1(v) = c_1 f(v) + d_1 \text{ und } F_1(p) = c_1 F(p) + d_2. \qquad \text{(c)}$$

Elimination von $f_1(v)$ und $F_1(p)$ zwischen den Gleichungen (a), (b) und (c) giebt:

$$\frac{p-d_1}{f(v)} \equiv \frac{v-d_2}{F(p)}.$$

Durch partielle Differentiation nach v:

$$-\frac{p-d_1}{\{f(v)\}^2} f'(v) = \frac{1}{F(p)}$$

und durch partielle Differentiation nach p:

$$\frac{1}{f(v)} = -\frac{v-d_2}{\{F(p)\}^2} F'(p).$$

Wir haben deshalb

$$(p-d_1)F(p) = \text{konstant} = e_2$$

und $$(v-d_1)f(v) = \text{konstant} = e_1$$

oder $$f(v) = \frac{e_1}{v-d_2}$$

und $$F(p) = \frac{e_2}{p-d_1}.$$

Gleichungen (b) und (c) geben nun weiter:

$$f_1(v) = \frac{c_1 e_1}{v-d_2} + d_1 \quad \text{und} \quad F_1(p) = \frac{c_1 e_2}{p-d_1} + d_2.$$

Die Gleichungen (IV) und (V) werden deshalb:

$$p = t\frac{e_1}{v-d_2} + \frac{c_1 e_1}{v-d_2} + d_1 \quad \text{und} \quad v = t\frac{e_2}{p-d_1} + \frac{c_1 e_2}{p-d_1} + d_2$$

oder $$p = \frac{e_1(c_1+t)}{v-d_2} + d_1 \quad \text{und} \quad v = \frac{e_2(c_1+t)}{p-d_1} + d_2.$$

Diese Gleichungen sind identisch, sobald $e_1 = e_2$ ist.

Je grösser der Druck und das Volumen ist, um so mehr nimmt deshalb die Gleichung

$$p = Tf(v) - \frac{a}{v^2} \text{ die Gestalt } p = \frac{R(c_1 + t)}{v - d_2} + d_1 \text{ an. } (e_1 = e_2 = R)$$

Nichts hindert uns aber, um immer höhere Temperaturen zu betrachten bei konstant bleibender Densität. $f(v)$ ändert sich in diesem Falle nicht und wir sehen unmittelbar, dass man für kleine Densität abgesondert haben muss:

$$c_1 + t = T \quad \text{und} \quad f(v) = \frac{R}{v - d_2}.$$

Weiter sehen wir, da $\frac{a}{v^2}$ von v abhängig ist und d_1 eine Konstante, dass für immer höhere Temperaturen sein muss $\lim a = 0$.

Die Funktionen von van der Waals und Clausius für a genügen dieser Bedingung. Die Form der Zustandsgleichung für geringe Densität wird somit

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wo b eine Konstante und a eine Temperaturfunktion bedeutet.

Für $T = \infty$ ist $\lim a = 0$.

Die allgemeine Form für den thermischen Druck $Tf(v)$ können wir immer schreiben: $\frac{RT}{v - \varphi(v)}$, wo $\varphi(v)$ eine Volumfunktion darstellt. Bei jedem Druck nähert sich dann $\varphi(v)$ bei Volumvergrösserung einer gemeinschaftlichen Grenze, welche wir b genannt haben.

Solange deshalb die Kräftefunktion zwischen Flüssigkeits- und Gaselementen bei konstanter Temperatur nur von dem Abstande dieser Elemente abhängt und die Molekularkräfte rasch mit dem Abstand abnehmen, solange ist die allgemeinste Form der Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

wo b eine Volumfunktion sein kann[1]), welche für grosse Verdünnung auf einen konstanten Wert (oder Null) übergeht.

Ich hebe hier ausdrücklich hervor, dass die Form $\frac{a}{v^2}$ für den Molekulardruck nur gilt, wenn die Kohäsion bei konstanter Temperatur

[1]) Hiermit ist nichts anderes gesagt, als dass die Thermodynamik nicht lehren kann, ob b eine Volumfunktion oder eine Konstante ist. Die kinetische Gastheorie lehrt es leider auch nicht.

nur eine Volumfunktion ist. Wenn Änderungen der Molekeln unter konstanter Temperatur bei Änderungen der Abstände derselben stattfinden (z. B. Dissociation von kondensierten Wassermolekeln bei ihrer Verdampfung), so ist Voraussetzung 2 nicht wahrscheinlich, und die Form des Molekulardruckes kann eine andere sein, als $\frac{a}{v^2}$. Vielleicht ist es nicht überflüssig, hier zu bemerken, dass, wenn die Form allgemein $\frac{a}{v^\mu}$ wäre, wobei a eine Funktion von $\frac{T}{T_k}$ [1]) und μ einen bestimmten Exponenten bedeutet, für eine Gruppe von Stoffen, für welche μ denselben Wert hätte, das merkwürdige Gesetz von van der Waals der übereinstimmenden Zustände gelten würde. Für solch eine Gruppe nehmen wir also die folgende Zustandsgleichung an:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_0 f\left(\frac{T}{T_k}\right)}{v^\mu}, \qquad (A)$$

wobei b, a_0 und μ Konstanten sind und $f(1) = 1$.

Im kritischen Punkt haben wir:

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0 = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{\mu a_0}{v^{\mu+1}} \quad \text{oder} \quad \frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{\mu a_0}{v^{\mu+1}}$$

$$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0 = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{\mu(\mu+1)a_0}{v^{\mu+2}} \quad \text{oder} \quad \frac{2RT}{(v-b)^3} = \frac{\mu(\mu+1)a_0}{v^{\mu+2}}.$$

Durch Elimination von RT und a_0 aus den beiden letzten Gleichungen erhalten wir:

$$\frac{\mu+1}{v_k} = \frac{2}{v_k - b} \quad \text{oder} \quad v_k = \frac{\mu+1}{\mu-1} b.$$

Das giebt weiter:

$$T_k = \frac{(v-b)^2 \mu a_0}{R v^{\mu+1}} = \frac{4\mu a_0 (\mu-1)^{\mu-1}}{R(\mu+1)^{\mu+1}} \cdot \frac{1}{b^{\mu-1}}$$

und

$$p_k = \frac{4\mu a_0 (\mu-1)^\mu - 2a_0(\mu+1)(\mu-1)^\mu}{2(\mu+1)^{\mu+1} b^\mu} = \frac{a_0(\mu-1)^{\mu+1}}{(\mu+1)^{\mu+1} b^\mu}.$$

Setzen wir nun $p = \varepsilon p_k$, $v = n v_k$ und $T = m T_k$ in die Gleichung A, so bekommen wir:

$$\varepsilon \frac{a_0(\mu-1)^{\mu+1}}{(\mu+1)^{\mu+1} b^\mu} =$$

$$\frac{m \cdot 4\mu a_0 (\mu-1)^{\mu-1}}{(\mu+1)^{\mu+1}} \cdot \frac{1}{b^{\mu-1}} \cdot \frac{\mu-1}{\{n(\mu+1)-(\mu-1)\} b} - \frac{a_0(\mu-1)^\mu(\mu+1) f(m)}{n^\mu (\mu+1)^{\mu+1} b^\mu}$$

[1]) T_k = kritische Temperatur.

oder nach der Herleitung:

$$\varepsilon = \frac{\frac{4\mu m}{\mu-1}}{n(\mu+1)-(\mu-1)} - \frac{\mu+1}{\mu-1}\cdot\frac{f(m)}{n^{\mu}}$$

und das ist eine bestimmte Gleichung zwischen ε, m und n, wenn nur die Funktion $f(m)$ für alle Stoffe der Gruppe dieselbe ist. Diese Betrachtungen ändern sich nicht, wenn v in dem Ausdruck für die Kohäsion $\frac{a_0 f\left(\frac{T}{T_k}\right)}{v^{\mu}}$ um eine Konstante vermehrt wird. Ich glaube aber, dass wir an den gemachten Voraussetzungen über die Molekularkräfte vorläufig festhalten und also den Exponenten $\mu = 2$ behalten müssen. Es schien mir aber interessant zu zeigen, dass die Zustandsgleichung allgemeiner sein kann, ohne dass das Gesetz der übereinstimmenden Zustände illusorisch wird.

Der thermische Druck war bei meinen Betrachtungen die Funktion $Tf(v)$ in Gleichung I. Wird nun bei konstanter Densität die Temperatur niedriger gedacht, so bleibt die Funktion $f(v)$ unverändert, und hieraus ist ersichtlich, dass, solange die Stoffe sich hierbei stetig ändern, die Form für den thermischen Druck $\frac{RT}{v-\varphi(v)}$ bleibt. Die Gleichung von Clapeyron-Clausius $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = \left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_T$ ist aber gültig für jeden Aggregatzustand und deshalb auch das Integral

$$p = Tf(v) - T\int_{\dot{T}}^{\infty}\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Daraus geht hervor, dass, falls die verschiedenen Aggregatzustände bei konstanter Dichte stetig ineinander übergehen können, die Formel für den thermischen Druck für jeden Aggregatzustand ist: $\Theta = \frac{RT}{v-b}$, wo b eine Konstante ist, sobald b für den Gaszustand eine Konstante ist.

Die Berechnung von Gauss für die potentielle Energie einer Flüssigkeit setzt nur die gewöhnliche Hypothese der Molekularkräfte voraus[1]). Für einen festen isotropen Stoff würde man daher dieselbe Form für die potentielle Energie finden, wie bei Flüssigkeiten und Gasen. Eine andere Frage ist aber, ob die innere Arbeit der Ausdehnung bei

[1]) Welche für feste Stoffe auch allgemein angenommen werden.

konstanter Temperatur durch die Änderungen dieser potentiellen Energie gemessen werden kann. Völlige Unbekanntschaft mit der inneren Beschaffenheit der festen Stoffe versagt uns, die Dissipation der Energie durch innere Reibung u. s. w. in Rechnung zu bringen, und für feste Stoffe müssen wir uns deshalb vorläufig begnügen mit der Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - T\int_{\dot{T}}^{\infty} \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT.$$

Bemerkung: Unabhängig von unseren Betrachtungen lehren die Diskussionen von S. 461 und 462, dass, wenn c_p und c_v Temperaturfunktionen oder Konstanten werden, die Zustandsgleichung die Gestalt $(p-a)(v-b)=RT$ annimmt, wobei a und b konstant sind.

Dass c_p und c_v beide Konstanten sind, ist ein besonderer Fall davon, dass $c_p - c_v$ eine Konstante ist. Im letzten Fall würde man die beiden „complete primitives"

$$(p-a)(v-b)=RT \quad \text{und} \quad p-b=2a\,T^{\frac{1}{2}} - \frac{a^2}{R}v$$

gefunden haben.

Schiedam, Mai 1894.

Volumänderungen bei der Neutralisation starker Säuren und Basen.

Von

Ernst Ruppin.

Inhalt:

I. Versuchsanordnung. Versuchsergebnisse. — II. Einbasische Säuren. — III. Zweibasische Säuren. — IV. Einsäurige Basen. — V. Zweisäurige Basen. — Theoretische Betrachtungen: VI. Volumänderung und elektrolytische Dissociation. — VII. Ausnahmestellung der organischen Basen. — VIII. Scheinbare Molekularvolumina. — IX. Volumenänderung und Binnendruck.

Im Jahre 1859 fand G. Th. Gerlach[1]) bei der Zusammenstellung der spezifischen Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, dass das spezifische Gewicht der Lösung eines Salzes kleiner ist als das arithmetische Mittel der Dichten derjenigen Säure und Basis, aus denen es entstanden ist. Diese Thatsache war äusserst auffallend, da man bei der grossen Affinität zwischen Säuren und Basen gerade das Gegenteil erwartete. In demselben Jahre veröffentlichte Ch. Tissier[2]) eine Reihe orientierender Versuche über diese Erscheinung, bei denen er zu gleichen Ergebnissen gelangte. Er schrieb die Verminderung des spezifischen Gewichtes der Bildung von Wasser zu, wozu er unter anderem auch dadurch bewogen wurde, dass Reaktionen, die unter Wasserbindung verlaufen, wie z. B. die Inversion von Rohrzucker in Glukose und Fruktose, nicht Verminderung, sondern Erhöhung des spezifischen Gewichtes bedingen. Ebenso hält er die Kontraktion, die bei der Neutralisation des Ammoniaks entsteht, verursacht durch die Addition der Säure zu NH_3. Seine Versuche konnten ihn jedoch nicht zur Erkenntnis des Gesetzes führen, welches dieser Erscheinung zu Grunde liegt, da er nicht im Besitze von Apparaten war, die ihm gestattet hätten, die Mengen der angewendeten Flüssigkeiten genau abzumessen. Der nächste Forscher, der sich experimentell mit der Änderung der Dichte bei der Neutralisation beschäftigte, war J. Regnauld[3]). Er untersuchte das Verhalten von Kali, Natron, Baryt, Thallohydroxyd, Ammoniak und Äthylamin gegen Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure und fand, dass bei den

[1]) Jahresberichte 1859, S. 42.

[2]) Scienc. mathem. phys. et natur. 1859, S. 158 (Institut I).

[3]) Jahresberichte 1865, S. 69.

vier erstgenannten Basen Ausdehnung, bei den beiden letzten Zusammenziehung eintritt. Von den bisher erwähnten Forschern war es keinem geglückt, eine allgemeine Beziehung in diesem Gebiete zu finden. Der Grund dafür ist, wie Herr Prof. Dr. W. Ostwald nachgewiesen hat, zum Teil darin zu suchen, dass sie zur Darstellung ihrer Versuche das spezifische Gewicht wählten und nicht seinen reziproken Wert, das spezifische Volumen, welches die Gesetzmässigkeiten der Raumerfüllung in durchsichtigerer Weise wiedergiebt. Auf diese Art verfuhr der Genannte[1]), dem wir überhaupt die einzige systematische Arbeit über die Volumenänderung bei der Neutralisation verdanken. Eine umfangreiche Reihe von Säuren, teils organischen, teils anorganischen, untersuchte er auf ihr Verhalten gegen Kali, Natron und Ammoniak hin. Hierbei entdeckte er dasjenige Gesetz, welches in dieser Erscheinung zu Tage tritt. Er fand nämlich, dass die Volumenänderung bei der Neutralisation, wie die meisten Eigenschaften der Salzlösungen, eine additive ist. Er formuliert den Satz folgendermassen[2]): „Die Volumenänderungen sind von der Natur der Säure und Basis abhängig, aber die Differenz derselben bei der Neutralisation zweier verschiedener Basen durch eine und dieselbe Säure bleibt sich gleich, welche Säure zur Verwendung kommt. Ebenso ist die Differenz bei der Neutralisation beliebiger Säuren unabhängig von der Basis.“ Zu der Zeit, als Ostwald dieses Gesetz fand, gab es noch keine Deutung dafür, nachdem aber Arrhenius die elektrolytische Dissociationstheorie aufgestellt hatte, warf sie, wie auf viele andere Erscheinungen, auch auf diese neues Licht. Das additive Verhalten erklärt sich als durch die Ionen bedingt. Weiter liess diese Theorie fordern, dass die Ausdehnung für vollständig dissociierte Säuren und Basen überhaupt unabhängig von deren Natur wäre.

Um dies zu untersuchen habe ich es nun auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Ostwald, unternommen, für eine andere Reihe Säuren und Basen die Volumenänderungen bei der Neutralisation festzustellen. Die Resultate dieser Arbeit gebe ich in folgendem an.

I.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der spezifischen Volumina wurde mittels Sprengelscher Pyknometer in der von Prof. Dr. Ostwald[3]) verbesserten Form

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **18**, 353. 1878.
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 788.
[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 286.

unternommen. Sie hatten einen Inhalt von ca. 50 ccm. Das Kalibrieren geschah auf einer Wage, die bei 70—80 g Belastung einen Ausschlag von 1·5 Skalenteilen für ein Milligramm Übergewicht zeigte. Der zum Wägen benutzte Gewichtssatz war nach der Kohlrauschschen Methode korrigiert, eine Korrektion war nur an drei Stücken notwendig, sie betrug im Maximum 0·3 Milligramm. Bei den Wägungen habe ich die 0·1 mg nach der Schwingungsmethode interpoliert. Die Pyknometer wurden zunächst leer gewogen, nachdem sie über dem Bunsenbrenner unter Luftdurchsaugen getrocknet waren. Um ihre Oberfläche für jede Wägung in möglichst gleicher Beschaffenheit zu erhalten, wie in gefülltem Zustande, tauchte ich sie vor dem Wägen in Wasser und trocknete sie dann mit einem glatten Leintuche und mit Fliesspapier ab. Bevor sie gefüllt gewogen wurden, habe ich sie stets in derselben Weise erhitzt und hierauf nach dem Abkühlen mit Wasser gefüllt. Um immer mit Wasser von gleicher Temperatur zu arbeiten, wurden die gefüllten Pyknometer in einen Thermostaten von 25° 30 Minuten gehängt. Hierzu diente ein grosser Blechtopf von 35 Litern Inhalt, der sich durch ein darunter gestelltes Flämmchen und Zugiessen von heissem oder kaltem Wasser unter fortgesetztem Rühren mit grosser Genauigkeit auf der verlangten Temperatur halten liess. Die Abweichungen betrugen $\pm 0{\cdot}02°$. Verfährt man in dieser Weise, so kann man es erreichen, dass zwei nacheinander angeführte Aichungen um höchstens 0·0003 ccm differieren. Da die Pyknometer das einemal leer, das andere Mal gefüllt gewogen wurden, musste ich den Auftrieb der Luft berücksichtigen. Ihm wurde dadurch Rechnung getragen, dass das Gewicht der verdrängten Luft vom Gewicht der leeren Pyknometer ein für allemal abgezogen wurde. Die Aichungen habe ich in regelmässigen Abständen von 14 Tagen wiederholt.

Bei der Bestimmung der spezifischen Volumina, die auf Wasser von 25° gleich 1 bezogen sind, beobachtete ich dieselben Vorsichtsmassregeln wie beim Kalibrieren. Alle Versuche wurden doppelt angestellt. Sie weichen um höchstens 0·00003 voneinander ab, doch beträgt der Unterschied zwischen zwei Parallelversuchen meistens weniger als 0·00002. Es entspricht dies einer Differenz von 0·001 g auf 50 g.

Ich habe, wo es anging, in $^1/_2$-normalen Lösungen gearbeitet, d. h. 1000 g Säure- oder Basislösung enthielten $^1/_2$ g Äquivalentgewicht. Bei den durch die Neutralisation entstandenen Salzen war die Konzentration $^1/_4$ Grammäquivalent auf 1000 g Lösung. Ich bin dabei von einer Salzsäure ausgegangen, deren Gehalt ich durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors feststellte. Zur Kontrolle wurde sie noch mit Natr.

Karb. eingestellt, als Indikator diente Methylorange. Mit dieser Chlorwasserstoffsäure stellte ich die Lösungen von $\frac{1}{2}KOH$, $\frac{1}{2}NaOH$ und $\frac{1}{2}NH_4OH$ ein. Die Kali- und Natronlauge waren, um die Kohlensäure zu entfernen, mit Barytwasser versetzt, und der Baryt dann durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt. Um die Kali-, Natron- und Ammoniaklösung gegen Eindringen von Kohlensäure und Verdunsten zu schützen, wurde auf die Vorratsflaschen eine grosse Pipette, die in geeigneter Weise gebogen war, gesetzt; die Pipette selbst war durch einen Quecksilbertropfen von der äusseren Luft abgeschlossen und enthielt etwas von der Lösung der Vorratsflasche. Die Luft konnte nur durch diese Waschvorrichtung in die Flasche gelangen, die durch einen Heber direkt mit der Bürette in Verbindung gesetzt werden konnte. Auf die Kalilauge wurden dann sämtliche anderen Säuren eingestellt, wobei als Indikator Phenolphthaleïn benutzt wurde. Die Neutralisation geschah in der Weise, dass mittels Büretten, von Säuren und Basen, die aus ihren spezifischen Volumen berechneten Mengen gemischt wurden.

Versuchsergebnisse.

Im folgenden gebe ich die Zahlen, die ich bei meinen Versuchen erhalten habe; sie sind in der Art angeordnet, dass an dem Kopf jeder Tabelle das spezifische Volumen steht, und das Volumen, welches $^1/_2$ Grammäquivalent der betreffenden Säure oder Basis enthält. In der ersten senkrechten Reihe findet man dann die chemischen Zeichen der Reaktionen, in der zweiten die spezifischen Volumina der Salzlösungen, in der dritten das Volumen, welches $^1/_2$ Grammäquivalent enthält, in der vierten die Summe der Volumina, die $^1/_2$ Grammäquivalent der Säure und Basis einnehmen, und in der fünften die Differenz 3—4. Ein hierbei vorgesetztes — bedeutet, dass bei der Neutralisation eine Kontraktion eingetreten ist.

Die spezifischen Volumina der Basen sind:

1.	KOH	0·974760	974·757
2.	„	0·974754	
3.	$NaOH$	0·978205	978·205
4.	„	0·978206	
5.	$LiOH$	0·985932	985·940
6.	„	0·985948	
7.	NH_4OH	1·003882	1003·882
8.	„	1·003882	

Die Lösung von Lithion wurde aus reinem Sulfat mit Baryt dargestellt. Dann habe ich den Baryt durch überschüssige Schwefelsäure

ausgefällt und die Lösung in gleicher Weise wie oben gegen Kohlensäure und Verdunstung geschützt.

II.

Einbasische Säuren.

9.)	Chlorwasserstoff-	0·991142	991·140		
10.)	säure *HCl*	0·991138			
11.	*KOH* + *HCl*	0·987978	1975·956	1965·897	10·059
12.	„	0·987974	1975·948		10·051
13.	*NaOH* + *HCl*	0·989637	1979·274	1969·345	9·929
14.	„	0·989630	1979·260		9·915
15.	NH_4OH + *HCl*	0·995820	1991·640	1995·022	— 3·382
16.	„	0·995822	1991·644		— 3·378
17.)	Salpetersäure	0·983567	983·571		
18.)	HNO_3	0·983575			
19.	*KOH* + *Ac.*[1])	0·984251	1968·502	1958·328	10·174
20.	„	0·984266	1968·532		10·204
21.	*NaOH* + *Ac.*	0·985903	1971·806	1961·776	10·030
22.	„	0·985904	1971·808		10·032
23.	NH_4OH + *Ac.*	0·992067	1984·134	1987·453	— 3·319
24.	„	0·992048	1984·096		— 3·357
25.)	Chlorsäure	0·977253	977·251		
26.)	$HClO_3$	0·977248			
27.	*KOH* + $HClO_3$	0·980861	1961·722	1952·008	9·714
28.	„	0·980868	1961·736		9·728
29.	*NaOH* + *Ac.*	0·982495	1964·990	1955·456	9·534
30.	„	0·982501	1965·002		9·546
31.	NH_4OH + *Ac.*	0·988860	1977·720	1981·133	— 3·413
32.	„	0·988857	1977·714		— 3·419

Die Chlorsäure wurde aus ihrem Baryumsalze mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt. Das Baryumsalz wurde, wie alle Baryumsalze, die ich zur Darstellung der betreffenden Säure benutzte, durch Bestimmung des Barytgehaltes auf Reinheit kontrolliert.

33.)	Jodsäure	0·927677	927·685		
34.)	HJO_3	0·927693			
35.	*KOH* + *Ac.*	0·955701	1911·402	1902·442	8·960
36.	„	0·955680	1911·360		8·918
37.	*NaOH* + *Ac.*	0·957389	1914·778	1905·890	8·888
38.	„	0·957360	1914·720		8·830

[1]) *Ac.* ist überall zur Abkürzung für die betreffende Säure gesetzt.

Das Ammoniaksalz konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht untersucht werden. Die Lösung der Säure war aus der krystallisierten reinen Säure des Handels dargestellt.

39.)	Überchlorsäure	0·972397	972·408		
40.)	$HClO_4$	0·972419			
41.	$NaOH + Ac.$	0·980147	1960·294	1950·613	9·681
42.	„	0·980135	1960·270		9·657
43.	$NH_4OH + Ac.$	0·986322	1972·644	1976·290	— 3·646
44.	„	0·986339	1972·678		— 3·612

Das Kaliumsalz war für die Untersuchung zu schwer löslich. Die Säure habe ich wie die Chlorsäure dargestellt.

45.)	Übermangan-	0·963027	963·022		
46.)	säure $HMnO_4$	0·963017			
47.	$KOH + Ac.$	0·973835	1947·670	1937·779	9·891
48.	„	0·973815	1947·630		9·851
49.	$NaOH + Ac.$	0·975505	1951·010	1941·227	9·783
50.	„	0·975482	1950·964		9·737
51.	$NH_4OH + Ac.$	0·981926	1963·852	1966·904	— 3·052
52.	„	0·981902	1963·804		— 3·100

Aus Silbersalz und Chlorbaryum wurde Baryumsalz dargestellt. Da es sehr schwer ist, das letztere krystallisiert zu erhalten, weil man seine Lösung nicht eindampfen kann, und das Salz sich auch im Vakuum über Schwefelsäure bei zu langem Stehen zersetzt, verwendete ich auf Rat des Herrn Dr. Wagner das trockene Silbersalz. Mit einer kalt gesättigten Lösung des Chlorbaryum in berechneter Menge versetzt, liess ich es zwei Tage unter häufigem Schütteln stehen. Die vom entstandenen Chlorsilber abfiltrierte Lösung gab keine Reaktion auf Chlor mehr, die Umsetzung war also vollständig geschehen. Über Schwefelsäure setzt die Lösung im Vakuum in wenigen Tagen schöne Krystalle von Baryumpermanganat ab. Ihre Reinheit wurde durch Titrieren mit Mohrschem Salz festgestellt; aus ihnen habe ich dann durch Schwefelsäure die freie Säure gewonnen. Sowohl bei der Übermangansäure als auch bei der Darstellung der Chlorsäure und Überchlorsäure leisten die Pukallschen[1]) Thonfilter treffliche Dienste, da man bei ihrer Verwendung den Baryt in der Kälte fällen kann und nicht auf sein Absitzen zu warten braucht. Auch bleibt nur sehr wenig Lösung im Niederschlag zurück.

[1]) Berichte **26**, 1159. 1893.

53.)	Essigsäure	0·995881	995·872		
54.)	$HC_2H_3O_2$	0·995863			
55.	$KOH + Ac.$	0·987669	1975·338	1970·629	4·709
56.	„	0·987681	1975·362		4·733
57.	$NaOH + Ac.$	0·989351	1978·702	1974·077	4·625
58.	„	0·989367	1978·734		4·657
59.	$NH_4OH + Ac.$	0·995754	1991·508	1999·754	— 8·246
60.	„	0·995721	1991·442		— 8·312
61.)	Isäthionsäure	0·973684	973·671		
62.)	$HSO_3C_2H_4OH$	0·973658			
63.	$KOH + Ac.$	0·978656	1957·312	1948·428	8·884
64.	„	0·978646	1957·292		8·864
65.	$NaOH + Ac.$	0·980313	1960·626	1951·876	8·750
66.	„	0·980280	1960·560		8·684
67.	$NH_4OH + Ac.$	0·986875	1973·750	1977·553	— 3·803
68.	„	0·986855	1973·710		— 3·843

Das Baryumsalz ist nach Meves[1]) aus äthylschwefelsaurem Baryt und Schwefelsäureanhydrid dargestellt worden und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt.

69.)	Benzolsulfosäure	0·974286	974·282		
70.)	$HSO_3C_6H_5$	0·974278			
71.	$KOH + Ac.$	0·979290	1958·580	1949·039	9·541
72.	„	0·979307	1958·614		9·575
73.	$NaOH + Ac.$	0·980954	1961·908	1952·487	9·421
74.	„	0·980967	1961·934		9·447
75.	$NH_4OH + Ac.$	0·987408	1974·816	1978·164	— 3·348
76.	„	0·987392	1974·784		— 3·380

Das Baryumsalz habe ich mit Kupfersulfat umgesetzt, das Kupfersalz in Alkohol gelöst, diesen verdampft und den Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

III.

Zweibasische Säuren.

77.)	Methandisulfosäure	0·974335	974·334		
78.)	$^1/_2 H_2(SO_3)_2CH_2$	0·974334			
79.	$KOH + Ac.$	0·979651	1959·302	1949·091	10·211
80.	„	0·979641	1959·282		10·191
81.	$NaOH + Ac.$	0·981231	1962·462	1952·539	9·923
82.	„	0·981228	1962·456		9·917
83.	$NH_4OH + Ac.$	0·987557	1975·114	1978·216	— 3·102
84.	„	0·987538	1975·076		— 3·140

[1]) Lieb. Ann. **143**, 196.

Die Methandisulfosäure wurde aus ihrem Baryumsalze in Freiheit gesetzt, das ich nach der Angabe von Bukton und Hofmann[1]) aus Acetamid und rauchender Schwefelsäure dargestellt habe.

85.	Dithionsäure	0·974268	974·274		
86.	$^1/_2 H_2S_2O_6$	0·974279			
87.	$KOH + Ac.$	0·979604	1959·208	1949·031	10·177
88.	„	0·979613	1959·226		10·195
89.	$NaOH + Ac.$	0·981211	1962·422	1952·479	9·943
90.	„	0·981202	1962·404		9·925
91.	$NH_4OH + Ac.$	0·987510	1975·020	1978·156	— 3·136
92.	„	0·987523	1975·046		— 3·110

Zur Darstellung dieser Säure habe ich in aufgeschlemmten Braunstein schweflige Säure eingeleitet, das entstandene Mangansalz mit Baryt umgesetzt und den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure gefällt. Das Baryumsalz wurde nach dem Umkrystallisieren zur Prüfung auf Reinheit durch Glühen in schwefelsauren Baryt übergeführt. Aus Baryumsalz habe ich dann die freie Säure erhalten.

93.	Schwefelsäure	0·984165	984·164		
94.	$^1/_2 H_2SO_4$	0·984163			
95.	$KOH + Ac.$	0·982483	1964·966	1958·921	6·045
96.	„	0·982482	1964·964		6·043
97.	$NaOH + Ac.$	0·984098	1968·196	1962·369	5·827
98.	„	0·984116	1968·232		5·863
99.	$LiOH + Ac.$	0·987927	1975·854	1970·104	5·750
100.	„	0·987909	1975·818		5·714
101.	$NH_4OH + Ac.$	0·990370	1980·740	1988·046	— 7·306
102.	„	0·990343	1980·686		— 7·360
103.	Platinchlorwasser-	0·921233	921·228		
104.	stoffsäure $^1/_2 H_2PtCl_6$	0·921222			
105.	$NaOH + Ac.$	0·954463	1908·926	1899·433	9·493
106.	„	0·954431	1908·862		9·429
107.	$LiOH + Ac.$	0·958514	1917·028	1907·168	9·860
108.	„	0·958509	1917·018		9·850

Das Kalium- und das Ammoniumsalz sind zu schwer löslich für die Untersuchung. Die Säure wurde durch Auflösen von metallischem Platin in Königswasser und wiederholtes Eindampfen bereitet. Da das Platin nicht rein war, stellte ich erst das Atomgewicht fest. Ich führte es zunächst in Platinsalmiak über und bestimmte den Glühverlust. Daraus berechnete sich das Atomgewicht zu 197·13.

[1]) Lieb. Ann. **100**, 133.

IV.

Einsäurige Basen.

	Lithiumhydroxyd *LiOH* siehe S. 470			985·940	
109.	$HCl + B$.[1])	0·993425	1986·850	1977·080	9·770
110.	„	0·993451	1986·902		9·822
111.	$HNO_3 + B$.	0·989698	1979·396	1969·511	9·885
112.	„	0·989730	1979·460		9·949
113.	$HC_2H_3O_2 + B$.	0·993214	1986·428	1981·812	4·616
114.	„	0·993205	1986·410		4·598

Zur Neutralisation der folgenden Basen musste ich mir neue Säurelösungen bereiten, da ich zu befürchten hatte, dass mein Vorrat nicht mehr hinreichend sein würde.

HCl	0·991164	991·160
„	0·991156	
HNO_3	0·983549	983·550
„	0·983561	
$HC_2H_3O_2$	0·995890	995·896
„	0·995902	
$^1/_2 H_2SO_4$	0·984167	984·163
„	0·984160	

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Basen bei der Neutralisation war es in einigen Fällen nicht möglich, mit derselben Konzentration zu arbeiten, wie bei den Säuren. So musste ich von Thallohydroxyd $^1/_{10}$-normale Lösung verwenden, da sich beim Stehen in $^1/_2$-normalem *TlOH* ein violetter Körper ausschied. Das Kalkwasser war gesättigt bei ungefähr 30° und enthielt $^1/_{24·48}$ Äquivalent in 1000 g Lösung. $Sr(OH)_2$ enthielt $^1/_{10}$ und Baryt $^1/_5$ Grammäquivalent. Ich habe die Basen nicht mit Säuren von entsprechender Konzentration gemischt, sondern mit äquivalenten Mengen der auf der vorigen Seite angegebenen Säuren.

115.|	Thalliumhydroxyd	0·978483	4892·443		
116.|	*TlOH*	0·978494			
117.	$HNO_3 + B$.	0·980789	5884·734	5875·993	8·741
118.	„	0·980789	5884·734		8·741
119.	$HC_2H_3O_2 + B$.	0·981974	5891·844	5888·339	3·505
120.	„	0·981958	5891·748		3·409
121.	$^1/_2 H_2SO_4 + B$.	0·980292	5881·752	5876·606	5·146
122.	„	0·980274	5881·644		5·038

Das Chlorid konnte wegen zu geringer Löslichkeit nicht untersucht werden. Die Zahlen für das Sulfat sind mit einem kleinen Fehler be-

[1]) Ist überall zur Abkürzung für die betreffende Base gesetzt.

haftet, da die Lösung sich beim Neutralisieren etwas trübte infolge der geringen Löslichkeit des Salzes. Die freie Base wurde aus Sulfat mit Baryt gewonnen. Das Thalliumsulfat habe ich aus käuflichem metallischem Thallium durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, Ausfällen des Thalliums als Chlorid, Lösen des letzteren in konzentrierter Schwefelsäure, Verdampfen der überschüssigen Säure und Umkrystallisieren des Rückstandes dargestellt. Die Reinheit des Sulfats wurde kontrolliert, indem ich es in Baryumsalz überführte. Aus dem Sulfat habe ich dann die freie Base durch Zersetzen mit der berechneten Menge einer titrierten Barytlösung bereitet.

123.	Trimethylsulfinium-	0·989709	989·724		
124.	hydroxyd $(CH_3)_3SOH$	0·989739			
125.	$HCl + B.$	0·995690	1991·380	1980·884	10·496
126.	„	0·995677	1991·354		10·470
127.	$HNO_3 + B.$	0·992001	1984·002	1973·274	10·728
128.	„	0·992019	1984·038		10·764
129.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·995370	1990·740	1985·620	5·120
130.	„	0·995360	1990·720		5·100

Das Oxydhydrat wurde aus dem von Kahlbaum bezogenen Jodid mit feuchtem frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt, nachdem die Reinheit des Präparates zuvor durch Bestimmung des Jodgehaltes bewiesen war. Bei dieser und den beiden folgenden Basen ist die Lösung nur in den ersten Minuten farblos. Beim Trimethylsulfinhydroxyd hatte die freie Base im Anfang der Untersuchung einen hellbräunlichen Schimmer, der während des Experimentes dunkler wurde.

131.	Tetramethylammonium-	0·997044	997·055		
132.	hydroxyd $(CH_3)_4NOH$	0·997065			
133.	$HCl + B.$	0·999376	1998·752	1988·215	10·537
134.	„	0·999364	1998·728		10·513
135.	$HNO_3 + B.$	0·995723	1991·446	1980·605	10·841
136.	„	0·995751	1991·502		10·897
137.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·999042	1998·084	1992·951	5·133
138.	„	0·999033	1998·066		5·115

Diese Basis habe ich wie die vorhergehende aus dem von Kahlbaum gekauften Jodid hergestellt. Ihre Lösung sah hellgelb aus, am Ende der Messungen aber gesättigt gelb.

139.	Tetramethylphosphonium-	0·998468	998·481		
140.	hydroxyd $(CH_3)_4POH$	0·998493			
141.	$HCl + B.$	1·000292	2000·584	1989·641	10·943
142.	„	1·000269	2000·538		10·897
143.	$HNO_3 + B.$	0·996618	1993·236	1982·031	11·205
144.	„	0·996636	1993·272		11·241

145.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·999944	1999·888	1994·387	5·501
146.	„	0·999965	1999·930		5·543

Zur Darstellung dieser Base habe ich nach Hofmann[1]) 1 Mol. Jodphosphonium mit 3—4 Molen Methylalkohol 6—8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160—180° erhitzt. Den Röhreninhalt habe ich nach dem Erkalten in soviel Alkohol gelöst, dass beim Zusatz von Äther sich nicht mehr zwei Schichten bilden. Dann wird solange Äther zugesetzt, bis nichts mehr ausfällt. Das ausgefallene Tetramethylphosphoniumjodid ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol rein, wie durch Jodanalyse nachgewiesen wurde. Auch bleibt das Präparat geruchlos bei Zusatz von Kalilauge. Die Base habe ich mit frisch gefälltem Silberoxyd in Freiheit gesetzt. Ihre Lösung war dunkler, sowohl bei Beginn als auch am Schluss der Versuche als Trimethylsulfinhydroxyd.

V.

Zweisäurige Basen.

147.	Baryumhydroxyd	0·981099	2452·738		
148.	$^1/_2 Ba(OH)$	0·981090			
149.	$HCl + B.$	0·986838	3453·934	3443·898	10·036
150.	„	0·986821	3453·874		9·976
151.	$HNO_3 + B.$	0·984725	3446·544	3436·288	10·256
152.	„	0·984709	3446·430		10·142
153.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·986734	3453·564	3448·634	4·930
154.	„	0·986762	3453·665		5·031
155.	Strontiumhydroxyd	0·992790	4963·960		
156.	$^1/_2 Sr(OH)_2$	0·992794			
157.	$HCl + B.$	0·994162	5964·972	5955·120	9·852
158.	„	0·994133	5964·798		9·678
159.	$HNO_3 + B.$	0·992905	5957·430	5947·510	9·920
160.	„	0·992897	5957·382		9·872
161.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·994116	5964·696	5959·856	4·840
162.	„	0·994154	5964·924		5·068
163.	Calciumhydroxyd	0·997927	12214·694		
164.	$^1/_2 Ca(OH)_2$	0·997938			
165.	$HCl + B.$	0·998155	13215·57	13205·85	9·72
166.	„	0·998159	13215·62		9·77
167.	$HNO_3 + B.$	0·997570	13207·82	13198·24	9·58
168.	„	0·997558	13207·67		9·43
169.	„	0·997568	13207·80		9·56
170.	$HC_2H_3O_2 + B.$	0·998125	13215·17	13210·59	4·58
171.	„	0·998132	13215·27		4·68
172.	„	0·998135	13215·32		4·73

[1]) Berichte 4, 207.

Theoretische Betrachtungen.

VI.

Volumenänderung und Dissociation.

Um die Werte über Volumenänderung besser übersehen zu können, habe ich sie in zwei Tabellen zusammengestellt, die eine für die Säuren, die andere für die Basen. Ihre Anordnung ist leicht zu übersehen. In Tabelle I zeigen die Kolumnen, über denen Diff. steht, die Differenzen gegen die Volumenänderungen beim Neutralisieren mit Ammoniak, die Horizontalreihen mit vorgesetztem Diff. die Differenzen gegen Essigsäure. In Tabelle II finden sich unter Diff. die Differenzen zweier Nachbarkolumnen. Aus diesen Tabellen geht hervor, dass das von Ostwald gefundene Gesetz, welches oben angeführt ist, auch bei dieser Reihe von Säuren und Basen gültig ist. Die Abweichungen davon sind nur geringfügig und durch sekundäre Vorgänge bewirkt. Eine Erklärung für diese Erscheinung war nicht möglich, bevor Svante Arrhenius die Theorie der elektrolytischen Dissociation aufstellte. Nach dieser Theorie zerfallen die Elektrolyte in Lösung in ihre Ionen, und zwar ist dieser Zerfall in verdünnter Lösung ziemlich vollständig. Infolgedessen sind die Eigenschaften der wässerigen Lösungen durch die Ionen bedingt. Das spezifische Volumen einer Säure ist demnach gleich [1]):

$$V_a = A + ax + bx + c(1-x). \qquad (1)$$

A ist das Volumen des darin enthaltenen Wassers, a und b sind die scheinbaren Molekularvolumina des Anions und Kations, c das der nicht dissociierten Molekel und x die Anzahl der von jeder Art vorhandenen Ionen. Das Volumen der äquivalenten Basis ist nun:

$$V_b = B + ey + fy + g(1-y). \qquad (2)$$

In diesem Ausdruck haben die verschiedenen Grössen der Reihe nach die den obigen entsprechenden Bedeutungen. Das Volumen des bei der Neutralisation entstehenden Salzes ist:

$$V_{a+b} = A + B + 18 + az + fz + h(1-z). \qquad (3)$$

Zieht man von Gleichung (3) die Gleichungen (2) und (1) ab, so erhält man die Volumenänderung bei der Neutralisation $V_{(ab)}$:

$$V_{ab} = V_{a+b} - V_a - V_b =$$
$$18 + a(z-x) - bx - ey + f(z-y) - c(1-x) - g(1-y) + h(1-z) \qquad (4)$$

Für die Volumenänderung bei der Neutralisation einer anderen Säure mit derselben Basis erhält man, wenn man erwägt, dass die

[1]) Diese Zeitschr. 1, 644 1887.

Tabelle I.

	KOH	Diff.	NH_4OH	Diff.	*NaOH*	Diff.	*LiOH*
HCl	10·055	13·435	— 3·380	13·302	9·922	13·176	9·796
Diff.	5·334		4·899		5·281		5·191
HNO_3	10·189	13·527	— 3·338	13·369	10·031	13·255	9·917
Diff.	5·468		4·941		5·390		5·310
$HClO_3$	9·721	13·137	— 3·416	12·956	9·540		
Diff.	5·000		4·863		4·899		
HJO_3	8·939				8·859		
Diff.	4·218				4·218		
$HClO_4$			— 3·629	13·298	9·669		
Diff.			4·650		5·028		
$HMnO_4$	9·871	12·947	— 3·076	12·836	9·760		
Diff.	5·150		5·203		5·119		
$HC_2H_3O_2$	4·721	13·000	— 8·279	12·920	4·641	12·886	4·607
$HSO_3C_2H_4OH$	8·874	12·697	— 3·823	12·540	8·717		
Diff.	4·153		4·456		4·076		
$HSO_3C_6H_5$	9·558	12·922	— 3·364	12·798	9·434		
Diff.	4·837		4·915		4·793		
$^1/_2 H_2(SO_3)_2CH_2$	10·201	13·322	— 3·121	13·041	9·920		
Diff.	5·480		5·158		5·289		
$^1/_2 H_2S_2O_6$	10·186	13·309	— 3·123	13·057	9·934		
Diff.	5·465		5·156		5·293		
$^1/_2 H_2SO_4$	6·004	13·377	— 7·333	13·178	5·845	13·065	5·732
Diff.	1·323		0·946		1·204		1·125
$^1/_2 H_2PtCl_6$					9·461		9·855
Diff.					4·820		5·258

Tabelle II.

	HCl	Diff.	$HC_2H_3O_2$	Diff.	HNO_3	Diff.	$^1/_2 H_2SO_4$
NH_4OH	— 3·380	4·899	— 8·279	4·941	— 3·338	3·995	— 7·333
LiOH	9·796	5·189	4·607	5·310	9·917	4·185	5·732
NaOH	9·922	5·381	4·641	5·490	10·031	4·186	5·845
KOH	10·055	5·334	4·721	5·468	10·189	4·145	6·044
TlOH			3·457	5·284	8·741	3·649	5·092[1]
$(CH_3)_3SOH$	10·483	5·373	5·110	5·636	10·746		
$(CH_3)_4NOH$	10·525	5·401	5·124	5·740	10·864		
$(CH_3)_4POH$	10·920	5·398	5·522	5·701	11·223		
$^1/_2 Ba(OH)_2$	10·006	5·026	4·980	5·219	10·199		
$^1/_2 Sr(OH)_2$	9·765	4·811	4·954	4·942	9·896		
$^1/_2 Ca(OH)_2$	9·74	5·08	4·66	4·86	9·52		

[1]) Die Zahlen für Thalliumsulfat sind, wie schon gesagt, mit einem Fehler behaftet.

Dissociationsgrade z bei analogen Salzen sehr nahe gleich sind:

$$V_{a'b} = 18 + a_1(z - x_1) - bx_1 - ey + f(z - y) - c_1(1 - x_1) - \\ - g(1 - y) + h_1(1 - z) \quad (5)$$

Ziehen wir nun Gleichung (5) von Gleichung (4) ab, so erhalten wir:

$$V_{ab} - V_{a_1b} = z(a - a_1) + a_1x_1 - ax + b(x_1 - x) + c_1(1 - x) - \\ - c(1 - x) + (h - h_1)(1 - z) \quad (6)$$

Dieser Ausdruck ist bis auf das letzte Glied unabhängig von der Natur der Basis, das letzte Glied aber ist, da alle Salze sehr weitgehend dissociiert sind, nur eine Grösse niederer Ordnung und hat folglich nur einen sekundären Einfluss auf die Differenz. Auf ähnliche Weise finden wir die Differenz der Volumenänderungen zweier Basen bei der Neutralisation mit derselben Säure,

$$V_{ab} - V_{ab_1} = e(y_1 - y) + z(f - f_1) + f_1y_1 - fy + g_1(1 - y_1) - \\ - g(1 - y) + (h - h_1)(1 - z) \quad (7)$$

d. h. die Differenz ist im grossen und ganzen unabhängig von der verwendeten Säure. Hätten wir zur Neutralisation eine vollständig dissociierte Säure und eine Basis, deren Dissociationsgrad auch gleich 1 ist, benutzt, so würde, wenn auch das entstandene Salz vollständig dissociiert wäre, $x = y = z = 1$ sein, und die Gleichung (4) geht über in

$$\lim_{(x=y=z=1)} (V_{ab}) = 18 - b - c$$

d. h. bei vollständiger Dissociation, die bei unendlicher Verdünnung erreicht wird, ist die Volumenänderung bei der Neutralisation eine Konstante für alle Säuren und Basen, sie ist gleich der Differenz der scheinbaren Volumina des entstandenen Wassers und seiner Ionen. Diese Voraussetzungen treffen beinahe bei Salpetersäure und Kalilauge zu, so dass man ihre Volumenänderung bei der Neutralisation als gleichgross mit der Konstanten setzen kann. Diese würde also einen Wert von ungefähr 20·4 ccm haben. Die meisten anderen Säuren und Basen geben eine geringere Volumenzunahme.

VII.

Ausnahmestellung der organischen Basen.

Eine Ausnahme machen nur die drei von mir untersuchten organischen Basen Trimethylsulfinium-, Tetramethylammonium- und Tetramethylphosphoniumhydroxyd, die eine ziemlich erheblichere Ausdehnung

beim Neutralisieren zeigen. Zunächst vermutete ich, die stark alkalische Lösung hätte Kohlensäure angezogen, doch erwies sich die Vermutung als irrig bei der Analyse. (Dieser Abschluss ist, glaube ich, auch nur mittels der Pukallschen Thonfilter zu erreichen.) Ferner wäre es möglich gewesen, dass zugleich mit der Farbenänderung, die während des Experimentierens eintrat, eine Änderung des spezifischen Volumens verbunden gewesen wäre. Ich stellte mir daher eine neue Lösung von $^1/_2$-normalem Tetramethylammoniumhydroxyd her; das spezifische Volumen war:

0·997049.

Nach fünfstündigem Stehen mass ich dieselbe Lösung wieder und erhielt dafür

0·997050.

Die Farbe war unterdessen von einem leichten gelben Schein ins intensiv Gelbe übergegangen. Die letzte mögliche Erklärung dieses ausnahmsweisen Verhaltens suchte ich in der elektrolytischen Dissociation zu finden. Schon die grosse Kontraktion bei der Neutralisation des Ammoniaks deutet darauf hin, dass bei diesen und ähnlichen Verbindungen das scheinbare Volumen der dissociierten Molekeln erheblich geringer ist, als das der elektrisch neutralen. Wenn also die Salze der in Rede stehenden Basen schwächer dissociiert sind, als die freien Basen, so muss bei der Neutralisation eine stärkere Ausdehnung stattfinden als bei vollständig dissociierten Basen. Ich habe deshalb, um die Dissociation zu berechnen, die Leitfähigkeit von Trimethylsulfinhydroxyd und -jodid bestimmt.

	$(CH_3)_2SOH.$	μ_∞ 215[1].	
v	μ	v	μ
2	194·5	32	213·4
4	200·2	64	215·3
8	205·4	128	217·8
16	209·2	256	219·9
	$(CH_3)_3SJ.$	μ_∞ 118[2].	
4	80·2	128	109·3
8	88·0	256	111·3
16	95·4	512	113·2
32	101·5	1014	114·9
64	106·8		

[1]) μ_∞ berechnet nach Bredig, Diese Zeitschr **13**, 191 u. 289. 1894.
[2]) l. c.

Die Dissociation der freien Base in 2 Litern ist danach 90·5 %, während das Salz in entsprechender Verdünnung d. h. in 4 Litern nur zu 68 % in seine Ionen gespalten ist. Ähnliches ergiebt sich bei Tetramethylphosphoniumhydroxyd, das nach Bredig[1]) in 16 Litern zu 96·6 % gespalten ist; das Chlorid in 32 Litern ist dagegen 10 % weniger dissociiert, also nur 86·6 %; für Tetramethylammonium sind die entsprechenden Zahlen bei gleichen Verdünnungen 97·1 % und 87·2 %. Die oben ausgesprochene Vermutung ist also durch den Versuch bestätigt.

VIII.

Scheinbare Molekularvolumina.

Das von Ostwald gefundene Gesetz der konstanten Differenzen der Volumenänderungen beim Neutralisieren verschiedener Säuren mit gleichen Basen und verschiedener Basen mit gleichen Säuren ist neuer-

Tabelle III.

	H	Diff.	*K*	Diff.	*Na*	Diff.	*Li*	Diff.	NH_4
Cl	9·37	9·02	13·25	5·14	8·53	9·86	8·13	10·26	18·39
Diff.	16·50		11·17		11·22		11·31		11·60
NO_3	15·05	9·11	19·11	5·05	14·36	9·80	13·97	10·09	24·16
Diff.	10·82		5·31		5·39		5·47		5·83
ClO_3	19·48	8·99	23·03	5·44	18·26	10·21			28·47
Diff.	6·39		1·39		1·49				1·52
JO_3	15·56		18·38		13·71				
Diff.	10·31		6·04		6·04				
ClO_4	22·64	8·77			21·54	9·87			31·41
Diff.	3·23				— 1·79				— 1·42
MnO_4	23·02	9·33	26·72	5·63	22·02	10·33			32·35
Diff.	2·85		— 2·30		— 2·27				— 2·36
$C_2H_3O_2$	25·87	4·12	24·42	5·57	19·75	10·24	19·44	10·55	29·99
$SO_3C_2H_4OH$	36·70	8·58	39·40	5·88	34·65	10·63			45·28
Diff.	— 10·83		— 14·98		— 14·90				— 15·29
$SO_3C_6H_5$	53·31	9·04	56·70	5·65	51·98	10·37			62·35
Diff.	— 27·44		— 32·28		— 32·23				— 32·36
$\frac{1}{2}(SO_3)_2CH_2$	18·36	9·28	22·59	5·05	17·52	10·12			27·64
Diff.	7·51		1·83		2·23				2·35
$\frac{1}{2}S_2O_6$	14·80		18·82	5·26	13·97	10·11			24·08
Diff.	11·07	9·28	5·60		5·78				5·91
$\frac{1}{2}SO_4$	8·68	5·07	8·56	5·19	3·76	9·99	3·37	10·38	13·75
Diff.	17·19		15·86		15·99		16·07		16·24
$\frac{1}{2}PtCl_6$	24·18				22·87		22·99		
Diff.	1·69				— 3·12		— 3·55		

[1]) l. c.

dings von Rogow[1]) in anderer Form aufgestellt worden. Berechnet man das scheinbare Molekularvolumen von Substanzen in Lösungen in der Art, dass man von ihrem Volumen das Volumen abzieht, welches das darin enthaltene Wasser für sich allein einnehmen würde, so sind die Differenzen dieser scheinbaren Molekularvolumina, falls man Lösungen mit gleichem Kation betrachtet, unabhängig vom Kation. Dasselbe gilt für Salze mit gleichem Anion. Unregelmässigkeiten treten hierbei nur auf, wenn man auch freie Säuren und Basen in Rechnung zieht. Ein Bild vom notwendigen Eintreten dieser Erscheinung giebt die Theorie der elektrolytischen Dissociation in derselben Weise wie oben. Auch die Abweichungen finden ihre befriedigende Deutung durch die Verschiedenheit der Dissociationskoëffizienten von 1, sie sind von derselben Grössenordnung wie bei den Differenzen der Volumenänderungen. Um die Molekularvolumina besser vergleichen zu können, habe ich sie in den Tabellen III und IV zusammengestellt. In Tabelle III sind die senkrechten Reihen, über denen Diff. steht, die Differenzen gegen Ammoniumverbindungen, die wagerechten gegen essigsaure Salze. In Tabelle IV sind die Differenzen gegen Acetate in den senkrechten

Tabelle IV.

	OH	Diff.	Cl	Diff.	NO_3	Diff.	$^1/_2SO_4$	Diff.	$C_2H_3O_2$
Li	— 2·04	21·48	8·13	11·31	13·97	5·47	3·37	16·07	19·44
Diff.	— 0·28		— 0·40		— 0·39		— 0·39		— 0·31
Na	— 1·76	21·51	8·53	11·22	14·36	5·39	3·76	15·99	19·75
Diff.									
K	2·83	22·11	13·25	11·69	19·11	5·83	8·56	16·38	24·94
Diff.	4·59		4·72		4·75		4·80		5·19
Tl	2·99	20·35			17·80	5·54			23·34
Diff.	4·75				3·44				3·59
$^1/_2Ca$	— 6·81	21·57	3·33	11·43	8·78	5·98			14·76
Diff.	— 5·05		— 5·20		— 5·58				— 4·99
$^1/_2Sr$	— 5·66	21·85	4·49	11·70	10·30	5·89			16·19
Diff.	— 3·90		— 4·04		— 4·06				— 3·56
$^1/_2Ba$	— 4·51	21·87	5·88	11·48	11·76	5·60			17·36
Diff.	— 2·75		— 2·65		— 2·60				— 2·39
NH_4	21·46	8·53	18·39	11·60	24·16	5·83	13·75	16·24	29·99
Diff.	23·22		9·86		9·80		9·99		10·24
$N(CH_3)_4$	42·58	22·01	53·49	11·10	59·51	5·08			64·59
Diff.	44·34		44·96		45·15				44·84
$P(CH_3)_4$	52·50	22·43	63·81	11·12	69·79	5·14			74·93
Diff.	54·26		55·28		55·43				55·18
$S(CH_3)_3$	36·75	22·01	47·63	11·13	53·57	5·19			58·76
Diff.	38·51		39·10		39·21				39·01

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 657. 1893.

Kolumnen, über denen Diff. steht, untergebracht, und in den horizontalen die Differenzen gegen Natriumsalze.

An diese scheinbaren Molekularvolumina sind schon viele Spekulationen angeknüpft, und man könnnte vielleicht manche eigentümliche Zahlenverhältnisse bei genauerer Durchsicht finden. So ist z. B. das Molekularvolumen der Strontiumsalze das arithmetische Mittel von denen der Calcium- und Baryumsalze, dieselbe Beziehung, die auch für die Atomgewichte gilt. Man hat auch versucht, aus diesen Zahlen zu berechnen, welche Hydrate der Salze in den Lösungen beständen [1]). Aus der Konstanz der Differenzen dieser scheinbaren Molekularvolumina ergiebt sich nun, dass die Anzahl der Wassermolekeln, die ein Salz um sich verdichtet, sich aus einer Summe zusammensetzt, deren einer Summand von der Säure, deren anderer von der Basis abhängig ist, aus denen das Salz entsteht. Das ist aber nur eine umständliche Umschreibung dafür, dass die Verdichtung des Wassers beim Lösen eines Salzes eine additive Eigenschaft seiner Ionen ist [2]).

IX.

Volumenänderung und Binnendruck.

Was die Grösse der Volumenänderung beim Neutralisieren anbetrifft, so sind wir noch nicht in der Lage ihre einzelnen Glieder, aus denen sie sich zusammensetzt, berechnen zu können. Geht man von vollständig dissociierten Körpern aus, so kann man die Zahlengrösse dieser Änderung als eine Summe darstellen aus den 18 ccm neugebildeten Wassers und der Volumenänderung, die das Verschwinden der Hydroxyl- und Wasserstoffionen infolge der Abnahme des osmotischen Druckes bedingen würde; vorausgesetzt, dass der osmotische Druck auf das Volumen einer Lösung in gleicher Weise wirkt, wie äusserer Druck. Nimmt man die Kompressibilität einer verdünnten Lösung = der des Wassers also zu $45 \cdot 10^{-6}$ an, so entspricht der Abnahme des osmotischen Druckes für normale Lösungen (24·4 Atmosphären) eine Volumenzunahme von 2·23 ccm. Im ganzen also 20·23 ccm, was sich ziemlich mit den beobachteten Werten deckt [3]). In Wahrheit kann sich natürlich diese Grösse nicht auf die angegebene Weise zusammensetzen, sondern aus der Änderung des Volumens infolge der Abnahme des Binnendruckes bei der Neutralisation der Differenz der wahren Molekular-

[1]) G. C. Schmidt, Monatsh. f. Chem. **11**, 35; L. Schneider, ibid. 166. 1890.
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 801.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 691. 1893.

volumina von Wasser und seinen Ionen und der Volumenänderung, die dem Verschwinden der hypothetischen Hydrate der Ionen entspricht:

$$V_{ab} = 18 - V_{OH} - V_H + V_{JK} + V_h.$$

V_{ab} ist die Konstante für die Neutralisation, V_{OH} und V_H sind die wahren Volumina von OH und H, V_{JK} ist die Volumenänderung, die durch den Binnendruck bedingt ist und welche von Tamman[1]) berechnet ist, V_h ist die Änderung beim Verschwinden der Hydrate; ziehen wir davon

$$18 + V_\pi = V_{ab}$$

ab; wo V_π die oben berechneten 2·23 ccm sind, so erhält man

$$V_{JK} - V_\pi = V_{OH} + V_H - V_h.$$

Diese einzelnen Glieder können wir der Grösse nach bis jetzt nicht angeben.

Diese Arbeit habe ich im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt, und ich möchte an dieser Stelle seinem Leiter, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Ostwald meinen Dank aussprechen für die Ratschläge und das Wohlwollen, mit denen er mich sowohl während meiner Studienzeit als auch bei dieser Arbeit unterstützt hat. Gleichfalls zu Dank verpflichtet bin ich den Herren Dr. J. Wagner, Dr. M. Le Blanc und Dr. Th. Paul.

[1]) Dieser Wert ist ziemlich genau das arithmetische Mittel zwischen 20·38 ccm (gef. für HNO_3) und 20·11 ccm (gef. für HCl).

Über den kritischen Zustand.

Von

W. Ramsay.

(Mit 2 Textfiguren.)

Es ist in der letzten Zeit vielfach behauptet worden, dass am kritischen Punkt Flüssigkeit und Dampf nicht in einen einheitlichen Stoff übergehen, sondern dass selbst oberhalb dieser Temperatur alle beide ihre besondere Eigenschaften behalten; und dass die Flüssigkeit grössere Dichte und grössere Refraktion besitzt, wodurch man ihre Anwesenheit erkennen kann. Zwar giebt man zu, dass, indem man den kritischen Stoff umrührt, die Flüssigkeit mit dem Dampf gemischt werden kann; doch glaubt man, dass die Flüssigkeit selbst im Gemenge ihre Eigenschaften bewahrt und sozusagen als chemisches Individuum fortbesteht.

Unglücklicherweise wird mein Name oftmals als Anhänger, ja sogar als Ursprung solcher Ideen citiert; und ich fühle mich gezwungen nochmals Busse zu thun, indem ich diese Gelegenheit nehme zu erklären, dass ich an solchen Unsinn nicht mehr glaube; und auch die Gründe auseinanderzulegen, warum man bei Versuchen, welche diese Ideen zu bestätigen scheinen, sich leicht täuschen kann.

Während der letzten Woche habe ich einen einfachen Versuch gemacht, wodurch man sich leicht überzeugen kann, dass man es beim kritischen Punkt mit einem einheitlichen Stoff zu thun hat. Ich muss jedoch nicht unerwähnt lassen, dass die Idee von Herrn Wesendonck herrührt [1]).

Ich habe ein ringförmiges Rohr aus Barometerrohr angefertigt, welches einen inneren Durchmesser von etwa 2 mm besitzt. Da es absolut notwendig ist, dass keine Spur von Luft oder von „unkondensierbarem“ Gas vorhanden sei, sowie auch, dass das Rohr absolut gleichmässig erhitzt werde, halte ich es für nützlich, eine genaue Beschreibung sämtlicher Operationen hier anzugeben; denn ich bin überzeugt, dass alle in der letzten Zeit publizierten unrichtigen Behauptungen darauf

[1]) Naturwissenschaftl. Rundschau **9**, 209.

beruhen, dass entweder der Stoff nicht gasfrei war, oder aber, dass die Temperatur nicht konstant und gleichmässig war.

Das Rohr hat die Form, welche in Fig. 1 gezeigt ist. *AA* ist der Ring, *B* kommuniziert schliesslich mit dem Druckapparat. *C* ist eine Kappe, welche eine innere Schraube besitzt und einen Gummipfropf enthält, mit einem ledernen Ring geschützt; diese Kappe schraubt man an den Druckapparat, und indem der Gummipfropf zusammengedrückt wird, hält es sich gegen einen hohen Druck ganz dicht.

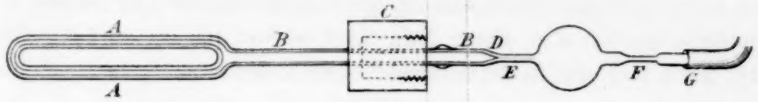


Fig. 1.

Es soll luft- und gasfreier, ganz reiner Äther in dieses ringförmige Rohr eingeführt werden. Meine Erfahrungen, sowie auch diejenigen von Andrews und von Amagat haben gelehrt, dass es unmöglich ist ein Gas wie Kohlensäureanhydrid in ein Rohr einzuführen, ohne Beimengungen von Luft mitzubringen. Also muss man sich bei solchen Versuchen einer Flüssigkeit bedienen. Die Flüssigkeit muss auch dabei chemisch rein sein. Die Reinigung von Äther geschieht am besten nach folgender Methode. Man kauft gewöhnlichen Äther, digeriert ihn während ein paar Tagen mit Phosphorsäureanhydrid und destilliert ihn ab. Der Alkohol und das Wasser, welche die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind, sind dabei grösstenteils entfernt. Man wiederholt dasselbe Verfahren zwei- oder dreimal; dann um Spuren von etwaigem Äthylperoxyd zu entfernen, schüttelt man kräftig mit Quecksilber, dessen Oberfläche dabei ganz schwarz wird, und destilliert den Äther wieder. Er soll ganz konstant sieden; wenn eine Verschiedenheit von selbst 0·05° sich zeigt, so muss man die Operationen wiederholen, bis die ganze Menge vom Anfang bis zum Ende bei derselben Temperatur siedet. Der Äther muss im Dunkeln aufbewahrt werden, und zwar nicht während einer zu langen Zeit, sonst bildet sich wieder ein Produkt, welches Quecksilber angreift, und welches möglicherweise das Peroxyd ist. Hat man solchen reinen Äther erhalten, so verfährt man in folgender Weise beim Füllen des Rohres.

Bei *D* schmilzt man eine Kugel an mit Verengungen bei *E* und *F*. Während dem Einblasen gelangt etwas Feuchtigkeit und Kohlensäure in das Rohr. Um sie zu entfernen, bringt man etwas Alkohol hinein, wäscht das Rohr aus und saugt es mit der Wasserluftpumpe trocken. Dann spült man das Rohr ein paar Mal mit reinem Äther

aus, und schliesslich führt man eine genügende Menge Äther in die Kugel hinein, sowie auch etwa 5 ccm reines Quecksilber, und indem man das Rohr erwärmt, lässt man es sich ganz mit Äther füllen. Dann befestigt man das offene Ende des Rohres bei *G* an der Luftpumpe und bewirkt das Sieden des Äthers; zu gleicher Zeit muss man sich in acht nehmen, dass kein Quecksilber in das Rohr eintritt. Nachdem der Äther bis zu zwei Drittel seines ursprünglichen Volumens abgedampft ist, schmilzt man das Rohr bei *F* ab. Jetzt erwärmt man das Rohr um allen Äther auszukochen; Blasen steigen schnell hinauf und treiben alles enthaltene Gas aus dem Rohr. Man fährt so fort, bis der zurücktretende Äther ganz und gar zusammengeht, ohne selbst eine Spur einer Blase

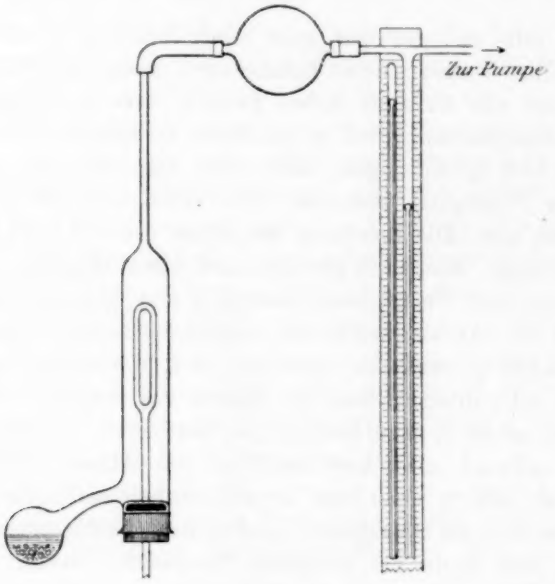


Fig. 2.

zu zeigen. Zunächst erwärmt man das Rohr mittels eines Bunsenbrenners bei *B*; der Äther fängt an da zu sieden und man dreht alsdann das Rohr um, so dass Quecksilber hineinfliesst. Dann lässt man das Rohr erkalten, schneidet bei *E* ab und befestigt das Rohr im Druckapparat. Auch hier muss man acht geben, dass keine Luft eintritt, denn es geschieht leicht, dass eine winzige Luftblase während des Einführens in das Quecksilber in das Rohr gelangt. In solcher Weise ist es möglich, ein Rohr mit reinem, luft-u nd gasfreiem Äther zu füllen.

Zum Erhitzen des Rohres dient der Dampf von unter vermindertem Druck siedendem Chinolin. Figur 2 braucht keine Erklärung. Das einzige Unentbehrliche ist, dass man ein grosses Reservoir zwischen dem Kühler und der Pumpe einschalten muss, um das Stossen beim Sieden unwirkbar zu machen. Es ist nicht schwierig den Druck so zu regulieren, dass ein Unterschied von einem Zehntel Millimeter festgehalten werden kann. Nun ändert sich zwischen 194° und 195° der Siededruck von Chinolin durch 7·2 mm; also bewirkt eine Veränderung des Druckes von 0·1 mm eine Temperaturveränderung von $^1/_{72}$ eines Grades.

Doch muss man nicht dem Chinolin des Handels trauen, ohne es vorher zu fraktionieren. Das gewöhnliche Chinolin von Kahlbaum siedet innerhalb etwa 3°. Nachdem man es 5 mal fraktioniert, bekommt man eine Probe, welche innerhalb 0·02° siedet. Aus 200 g gewinnt man etwa 120 g mit beinahe konstantem Siedepunkte.

Erhitzt man nun den Äther im ringförmigen Rohr bis 193°, so sieht man seine Oberfläche fast ganz flach werden. Bei 193·5° sieht man sie immer noch, doch fängt sie an sich auszubreiten und nebelig zu werden. Bläst man jetzt auf die eine Seite des Mantels um ihn um ein ganz geringes abzukühlen, so bemerkt man sogleich ein plötzliches Sinken im anliegenden Zweige des Rohres, und ein entsprechendes Steigen auf der anderen Seite, welches oftmals 3 bis 4 cm beträgt. Man muss sich daran erinnern, dass der Stoff bei dieser Temperatur äusserst ausdehnbar ist, und dass die geringste Temperaturveränderung eine grosse Verschiedenheit in der Dichte bewirkt. Steigert man die Temperatur noch um ein Zehntel Grad, so sieht man die Oberfläche noch breiter werden, und die nebelige Erscheinung verbreitet sich. Bläst man wieder auf die eine Seite des Mantels, so steigt der Stoff an der anderen Seite des Rohres, und es zeigt sich ein lebhaftes Zirkulieren des Stoffes im Rohr. Bläst man leise auf der anderen Seite, so geht die Zirkulation in entgegengesetzter Richtung. Dies lässt sich wahrnehmen durch die Streifen, welche gewöhnlich für das Zeichen, dass die kritische Temperatur erreicht worden ist, genommen werden. Doch ist dies keineswegs der Fall. Lässt man wieder die Temperatur konstant werden, so sieht man einen blauen Nebel, welcher, mit dem Polariskop untersucht, bei senkrechtem Lichtstrahl die Anwesenheit von flüssigen Teilchen zeigt, welche das Licht polarisieren. Die Flüssigkeit ist jedoch so fein verteilt, und ihre Dichte ist so nahe an derjenigen des Gases, dass sie im Gase schwebend bleibt. Es ist ebenso unmöglich einen solchen Nebel zu giessen, wie Herr Wesendonck behauptet,

als eine Wolke zu giessen. Wenn er ihn gegossen hat, wie er behauptet, so rührt er gewiss von der Ursache her, dass die gasförmige Materie aus einem Gemenge von Luft und Kohlensäureanhydrid bestand, welche natürlich eine viel keinere Dichte besitzt als das flüssige Kohlensäureanhydrid im unterem Teile des Rohres.

Dies ist jedoch immer noch nicht die kritische Temperatur, was leicht zu ersehen ist, denn man kann Partikelchen von Flüssigkeit erkennen. Die wirkliche Temperatur lässt sich aber leicht berechnen, wenn man einige Punkte auf der Kurve der Dichtigkeiten kennt und die Kurve als eine Parabel behandelt, was beinahe der Fall ist. Aus den Angaben von Young und mir für Äther[1]) berechnet sich aus den zwei Bestimmungen bei 193° und bei 192° die kritische Temperatur als 194·7°; doch giebt es hier vielleicht einen kleinen Irrtum, da die Temperaturen zu jener Zeit mittels Methylsalicylat erhalten wurden, ich glaube, dass man einige Zehntel Grad zufügen muss, denn weitere Versuche haben uns gezeigt, dass die damaligen Temperaturen ein wenig zu niedrig ausfielen. Dies könnte auch anders sein, denn die Gleichung für eine Parabel passt nicht ganz; der Fehler kann in allen Fällen kein grosser sein.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht so weit gehen, die Meinung auszusprechen, dass dieselbe Formel benutzt werden kann um alle Zustände der flüssigen und gasförmigen Stoffe auszudrücken. Mein Freund Herr Rose-Innes wird bald darüber berichten; doch muss ich behaupten, dass beim kritischen Punkt der Stoff einheitlich ist; dass, solange man Nebel sehen kann, der kritische Punkt noch nicht erreicht ist, und dass man bei solchen Versuchen die allergrösste Sorge haben muss, um alle Unreinigkeiten zu entfernen und um absolut gleichmässige Temperaturen zu erhalten. Ich bin selbst früher getäuscht worden, und erst nach langer Übung lernte ich die Schwierigkeiten zu beseitigen, welche im Wege stehen, wenn man richtige Schlüsse aus den Erscheinungen ableiten will.

Ich muss mich entschuldigen, dass ich so viel über technische Handgriffe geschrieben habe; es scheint mir jedoch ratsam, den Weg anzudeuten, wobei man Irrtum vermeiden kann.

---

[1]) Phil. Trans. 1887 A, S. 57.

University College London, 17. Mai 1894.

Methoden und Apparate zur Verfolgung von Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur durch Beobachtung der Volumänderungen.

Von

Max von Recklinghausen.

(Mit 9 Textfiguren.)

Seit den klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe über die Bildung der Salzsäure aus Chlorknallgas durch Belichtung sind verhältnismässig wenige Versuche gemacht worden, auf die gleiche oder eine andere Weise derartige Gasreaktionen bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem ganzen Verlauf zu beobachten. Zunächst schreckte wohl einen jeden die grosse Schwierigkeit eines derartigen Unternehmens ab, die zu überwinden den genialen Forschern nur mit dem ungeheuersten Aufwand von Scharfsinn und Arbeit gelungen ist. Es erschien nach jenen Untersuchungen unumgänglich, mit der grössten, zeitraubendsten Subtilität jeden einzelnen Versuch anzustellen um identische Werte zu erlangen. Die Füllung der Gefässe mit dem Gasgemische erfordert nach Bunsen und Roscoe ein ca. 9 tägiges Durchspülen mit dem Gase. Die gleiche, höchst zeitraubende Vorsicht wurde bekanntlich von V. Meyer in Gemeinschaft mit Krause, Askenasy und Lühn bei den Arbeiten über Wasserstoff- und Chlorknallgas angewandt, erwies sich aber bei diesen Versuchen als erfolglos, da die zeitlichen Regelmässigkeiten, welche gesucht wurden, bei dem so behandelten Gase ebenso wenig hervortraten, wie bei dem in gewöhnlicher Weise gereinigten. Dagegen fanden Bodenstein und V. Meyer das Jodwasserstoffgas dem Studium zeitlicher Reaktionen zugänglich und gelangten bei ihm zu vollkommen klaren Resultaten, obwohl auf jene so zeitraubende Reinigung hier ganz und gar verzichtet wurde. In ähnlicher Weise haben auch van't Hoff und seine Schüler die Gase untersucht, ohne dass die von Bunsen und Roscoe befolgte, in den meisten Fällen kaum mögliche Methode der Reinigung angewandt wurde.

Will man sich nicht auf ein derartig kompliziertes Arbeiten, speziell nicht auf eine ähnlich peinliche Reinigung der Gase einlassen, so kann man auf viel bequemere — wenn auch wohl nicht ganz so genaue — Weise Reaktionen wie obige verfolgen und veranschaulichen, welche sonst überhaupt nicht hätten untersucht werden können.

Die Methoden derartiger Untersuchungen, sowie die Vorversuche und einzelne Resultate sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Im Anfang des Winters 1893/94 wurde ich von Herrn Geh. Rat V. Meyer mit der Aufgabe betraut, die Reaktionen zwischen Äthylen und Chlor, Kohlenoxyd und Chlor und ähnlichen reagierenden Gasen zeitlich zu untersuchen.

Zunächst versuchte ich in ähnlicher Weise, wie Bunsen und Roscoe, die Volumänderung des abgesperrten reagierenden Gasgemenges zu beobachten, ohne jedoch das Reaktionsprodukt, wo es gasförmig war, absorbieren zu lassen.

Bei Äthylen und Chlor benutzte ich zur Absperrung konzentrierte Schwefelsäure, die mit Chlor gesättigt, bei Kohlenoxyd und Chlor solche, die mit Phosgen und Chlor gesättigt war.

Ich füllte gewöhnliche, umgekehrt senkrecht stehende Büretten, die mit dem Hahn auf der oberen, der Sperrflüssigkeit auf der unteren Seite abgeschlossen waren, zuerst ganz mit dem einen Gas; sodann verdrängte ich die eine Hälfte des Inhalts durch das andere Gas, das mit dem ersten in Reaktion treten sollte. Durch Regulieren des äusseren Niveaus der Sperrflüssigkeit stellte ich im Inneren der Bürette stets atmosphärischen Druck her.

Ich erhielt bei Äthylen und Chlor ziemlich gleichmässige Volumabnahme: in 1 Minute um ca. 20 Volumprozent. Dieselbe verlief nur im Anfang langsamer infolge der unvollständigen Mengung der beiden Gase in dem engen Bürettenrohr. Auch gegen Ende verlangsamte sich die Kontraktion wieder dank der zunehmenden Verdünnung der reagierenden Gase mit der Luft, die ihnen von der Darstellung her anhaftete.

Starke Belichtung oder Verdunkelung übten keinen Einfluss auf die Reaktion aus.

Anders ist das natürlich bei dem Kohlenoxyd-Chlorgemenge, welches nur bei Belichtung reagiert. Bei diesem Gemische erhielt ich öfters im Anfang Ausdehnung, dann schnelle, allmählich langsamer werdende Kontraktion auf etwa die Hälfte des Anfangsvolumens. Die Verlangsamung der Kontraktion entspricht wohl der allmählich zu-

nehmenden Verdünnung der reagierenden Gase mit dem gasförmigen Reaktionsprodukt, dem gebildeten Phosgen.

Damit für die Untersuchung der Reaktion zwischen Äthylen und Chlor schon bei Beginn der Reaktion ein durchgemischtes Gemenge vorliegt, habe ich einen Apparat konstruiert, der durch die folgende Zeichnung veranschaulicht werden soll.

Es wurde ein weites Rohr mit möglichst flachem Boden genommen und mit einem Hahn oben in der Mitte und einem solchen oben seitlich versehen. Eine schmälere, sehr dickwandige Röhre, welche etwa gleichen Inhalt besitzt wie der nach ihrer Einfügung übrig bleibende, ringförmige Hohlraum der äusseren Röhre, wird durch einen langen Glasstab mit rechteckigem Ansatz unten gegen die Decke der äusseren Röhre gepresst. Die Druckstelle wird durch einen mit Kollodium überzogenen weichen Gummiring gedichtet. Der ganze Apparat ist in ein Becken mit Sperrflüssigkeit getaucht. Lässt man den Glasstab los, so fällt sowohl er, wie die durch ihn getragene Innenröhre in die Sperrflüssigkeit, und die in den beiden Röhren befindlichen Gase mengen sich augenblicklich. Besonders über der sehr dicken Glaswandung der fallenden Röhre müssen sie intensiv untereinander gewirbelt werden.

Fig. 1.

Die Röhren wurden so weit gefüllt — die eine mit Äthylen, die andere mit Chlor, dass im Augenblick, wo die Innenröhre untertauchte, das Niveau in beiden Röhren und das äussere Niveau gleich hoch waren.

Mit diesem Apparat ergab sich als Reaktionsverlauf für Äthylen und Chlor folgendes:

Sofort nach der Mengung beginnt sich das Gasgemenge zu kontrahieren mit einer Geschwindigkeit, die während des ganzen Verlaufs der Reaktion, soweit die grobe Ablesung an einer Teilung auf dem äusseren Rohr es ersehen liess, so ziemlich die gleiche blieb. Das entspricht auch der theoretisch zu vermutenden Bildungskurve, einer geraden Linie, da in jedem Augenblicke des Reaktionsverlaufs die Bedingungen zur Bildung des Äthylenchlorids die gleichen sind und das Reaktionsprodukt als Volumen verschwindet und nicht die reagierenden Gase verdünnt.

Mit demselben Apparat ergaben Gemische von Kohlenoxyd und Chlor, sowie von Wasserstoff und Chlor — im Dunkeln gemengt, wenn auch kurz vorher durch Magnesiumlicht stark beleuchtet — keine Spur Kontraktion.

Im allgemeinen litten alle diese Methoden sehr an der Ungenauigkeit des Ablesens.

Ich versuchte daher grosse Belichtungsgefässe zu nehmen, die ich mit horizontal liegenden, mit der betreffenden Sperrflüssigkeit gefüllten Röhren verband.

Das Beobachten war jedoch auch hier, wegen der schnellen Volumänderungen, sehr erschwert[1]).

Ferner spielten bei den bisherigen Methoden die Sperrflüssigkeiten immer eine heikle Rolle.

Eine völlige Sättigung derselben mit den darüber stehenden Gasen ist schwer zu erreichen. Die Reaktionsprodukte lösen sich vielfach und stören so den Verlauf der Einwirkung der zu beobachtenden Gase. Jedenfalls habe ich sehr oft recht ungleichmässige Resultate bekommen.

Bei manchen Versuchen habe ich deutlich Verzögerung des Eintritts der Kontraktion beobachten können, z. B. öfters bei Kohlenoxyd und Chlor oder auch bei dem zum Vergleich herangezogenen Chlorknallgas (mit starkem Chlorwasser als Sperr- und Absorptionsflüssigkeit für die gebildete Salzsäure). Es ergaben sich dabei Bildungskurven, die einige Ähnlichkeit mit der Bunsen-Roscoeschen für Salzsäure hatten.

Ich habe auch mehrere Versuche mit luftverdünnten Gasgemischen gemacht, ohne eine andere charakteristische Veränderung des Reaktionsverlaufs als allmählich zunehmende Verlangsamung der Kontraktion zu beobachten.

Um die unzuverlässigen Sperrflüssigkeiten zu vermeiden, machte ich eine grosse Anzahl von Versuchen, diese durch leicht bewegliche Membranen zu ersetzen.

Ich nahm solche aus Gummi und Kollodium, fand aber, dass dieselben immer grosse Mengen von Gas absorbieren und diffundieren lassen.

Ebensowenig bewährte sich ein Apparat zum schnellen Mischen von Gasen unter Ausschluss von Sperrflüssigkeiten, bei welchem ich diese durch Gummistopfen mit entsprechenden Bohrungen in einem Glasgefäss, ähnlich dem oben (Fig. 1) beschriebenen, ersetzte.

Da ich zudem auch, bei Gelegenheit der Versuche mit den durch Membran abgeschlossenen Gefässen, beobachtet hatte, dass lichtempfind-

[1]) Als ich Chlor allein in einem derartigen Apparat belichtete, konnte ich deutlich Ausdehnung konstatieren. Um möglichst sicher vor Wärmestrahlung zu sein, brachte ich zwischen die als Lichtquelle dienende Bogenlampe und das Belichtungsgefäss eine 8 cm dicke Wasserschicht.

Bei einer Entfernung von 1 m von der Bogenlampe dehnte sich das Chlor bei der Belichtung sehr schnell um etwa $^1/_{100}$ Volumprozent aus. Wenn ich zur Kontrolle das Gefäss mit Luft füllte und ebenso belichtete, konnte ich keine Spur von Ausdehnung bemerken.

liche Gasgemenge, wie Kohlenoxyd und Chlor oder Wasserstoff und Chlor bei starker Belichtung sich momentan ausdehnen [1]), diese Ausdehnung sich aber der Schnelligkeit der Reaktion halber durch direkte Ablesung an der Teilung der horizontalen Röhren nicht genau genug verfolgen liess, so gab ich für die nächsten Versuche alle die bisherigen Methoden auf und ging zu einer ganz anderen Art der Beobachtung der Gasreaktionen über.

Das Belichtungsgefäss ohne Flüssigkeit und der graphische Beobachtungsapparat.

Die bisherige Methode der Ablesung der Volumänderungen an einer Teilung ersetzte ich durch Selbstregistrieren mittels graphischen Apparats.

Ferner suchte ich von jetzt ab jede Berührung der zu untersuchenden Gase mit Gummischlauch, Flüssigkeit und tropfbarer Feuchtigkeit zu vermeiden.

Das erreichte ich — speziell für Chlorknallgas — in einem Apparat, der durch folgendes Bild veranschaulicht werden soll.

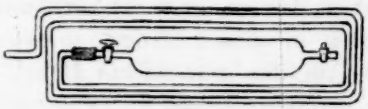


Fig. 2.

Er besteht aus einer 1·20 m langen Schlange aus Glasrohr vom Kaliber 1·5 mm. An diese Schlange wird innen das eigentliche Belichtungsgefäss (100 ccm) mit Hilfe eines Stückes Gummischlauch derart angesetzt, dass sich Glas mit Glas möglichst berührt.

Das trockne Belichtungsgefäss wird vor dem Ansetzen an das Schlangenrohr zuerst mit dem einen Gas (Wasserstoff) durch Luftverdrängung gefüllt. Dann — natürlich im Dunkeln — wird das halbe Volumen des anderen Gases (Chlor) mit einigem Druck hineingepresst; und die überschüssige Menge des ersteren Gases (Wasserstoff) entweicht durch den gegenüberliegenden, geöffneten Glashahn. Darauf wird das Gefäss beiderseits geschlossen und einige Zeit sich selbst überlassen, damit die beiden Gase ein möglichst inniges Gemenge bilden.

Jetzt wird das Belichtungsgefäss an die ebenfalls sorgfältig getrocknete Schlangenröhre angesetzt, und diese, nachdem man durch kurzes Öffnen des äusseren Hahns atmosphärischen Druck im Innern

[1]) Zuerst von Pringsheim bei Chlorknallgas beobachtet.

hergestellt hat, durch einen kurzen Schlauch mit eingeschaltetem Chlorcalciumröhrchen mit dem Volumographen verbunden.

Als solchen benutzte ich mit einigen Modifikationen einen in den physiologischen Laboratorien gebräuchlichen sogenannten Plethysmographen. Ich will seine Beschreibung und Abbildung hier folgen lassen:

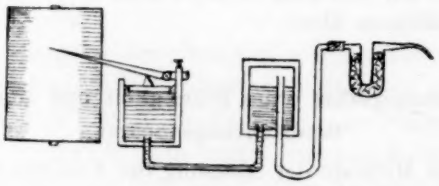


Fig. 3.

Er besteht aus zwei mit Wasser gefüllten breiten Trögen, die durch eine Röhre kommunizieren. Auf dem einen, oben offenen Trog schwimmt ein Stück Kork, das fast die ganze Breite des Troges einnimmt. Auf diesem Kork ist eine horizontale, etwa 1 cm hohe Schneide befestigt. Auf dieser Schneide liegt ein Hebel, dessen Axe gegen die Wandung des Troges derartig fixiert ist, dass er nur in der Vertikalen sich bewegen kann.

Steigt das Wasser in diesem Troge, so steigt auch der Korkschwimmer und mit ihm der sehr leichte Hebel. Er markiert diese Bewegung auf einer berussten Trommel, an der seine Spitze bei jeder Stellung, die er einnimmt, lose anliegt.

Der andere Trog ist auch nach oben geschlossen. Der Luftraum über seinem Wasserniveau steht durch eine Öffnung in Verbindung mit dem Chlorcalciumröhrchen und durch dieses mit dem Schlangenrohr und Belichtungsgefäss. Dehnen sich in letzterem die Gase aus, so sinkt das Wasserniveau in dem zunächst liegenden Trog; es steigt das Niveau in dem anderen, und der Hebel schreibt auf der Trommel einen Strich nach oben, resp., wenn die Trommel sich bewegt, einen Bogen nach oben.

Da die Tröge, wie gesagt, sehr breit sind, so ist die Niveaudifferenz bei Volumänderungen um selbst 6—7 ccm, also auch die Druckschwankung in dem Belichtungsgefäss immer nur sehr gering. Wie das plötzliche Ansteigen der Kurven in Fig. 6 beweist, ist die Reibung in dem Schlangenrohr und dem Volumographen nicht sehr erheblich. Auch habe ich mich davon überzeugt, dass die Diffusion von Luft aus dem Volumographen resp. aus dem Verbindungsschlauch in das Belichtungsgefäss nur gering ist.

Es ist mir nur in den seltensten Fällen, bei öfters unterbrochenen Belichtungen vorgekommen, dass Salzsäuregas bis zu dem absorbieren-

den Sperrwasser vordrang. Es wirkt also die Luft in dem Schlangenrohr ähnlich wie eine Flüssigkeit — als Absperrung der Gase, hier vor der Feuchtigkeit des Volumographen.

Bei Belichtung von Kohlenoxyd und Chlor erwies es sich als günstiger, wenn man den ganzen Verlauf der Reaktion verfolgen will (d. h. die Kontraktion auf das halbe Volumen), das Belichtungsgefäss selbst noch zu etwa $^1/_3$ des Gesamtinhalts röhrenförmig zu gestalten und diese Röhre, um ihren Inhalt nicht der Belichtung zu entziehen, schlangenförmig dicht um das Mittelgefäss zu legen.

Es wurde in diesem Falle ein Gefäss vom Gesamtinhalt 17 ccm genommen; davon entfielen 11 ccm auf den mittleren linsenförmigen, beiderseits durch Hähne abgeschlossenen Teil und 6 ccm auf den schlangenförmigen Teil. Dieser wurde bei *a* mit der grossen, oben beschriebenen Schlangenröhre durch kurzen Gummischlauch verbunden.

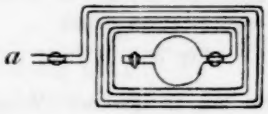


Fig. 4.

Es ergab sich bei den Versuchen in diesem Gefäss, dass Luft nie bis zu dem linsenförmigen Teil vorgedrungen war, wenn man die Reaktion bloss bis zur Kontraktion der 17 ccm auf 12 ccm hatte gehen lassen.

Der Apparat wurde ebenso gefüllt wie der andere für Chlorknallgas nur musste ich ihn nach der Füllung, um völlige Diffusion zu erreichen, viel länger — etwa 1 Stunde — sich selbst überlassen.

Auch wurde, wenn ich die Phosgenbildung in ihrem ganzen Verlauf verfolgte, von Zeit zu Zeit die Verbindung mit dem Volumographen gelöst, um in dem geschlossenen Troge desselben und in dem Belichtungsgefäss wieder atmosphärischen Druck herzustellen.

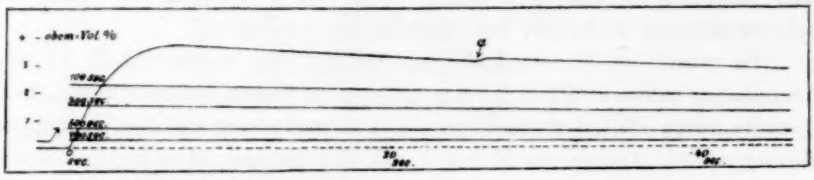
Belichtung von Chlorknallgas[1]).

1. Ununterbrochene Belichtung.

Bei der Belichtung von 100 ccm Chlorknallgas erhielt ich stets Kurven, deren Typus durch die in Fig. 5 untereinander gezeichneten Kurvenabschnitte dargestellt wird. Die zuunterst beginnende, dann stark aufsteigende und weiterhin zuoberst verlaufende Linie giebt den Reaktionsverlauf während der ersten 43 Sekunden wieder, die zweithöchste Linie

[1]) Über die Bereitung der einzelnen Gase siehe weiter unten.

den Reaktionsverlauf von der 100. bis 143. Sekunde etc. Man sieht aus dem Verlauf der Kurvenabschnitte, dass das Gemenge sich sofort nach der Belichtung stark ausdehnt, hier z. B. um fast 4 Volumprozent. Die Ausdehnung nimmt erst schnell, dann immer langsamer ab, bis wieder das alte Volumen erreicht ist. Lässt man darnach das Belichtungsgefäss sich mit Wasser füllen, so ergiebt sich, dass sowohl Wasserstoff wie Chlor verschwunden sind.



15. März Nachmittag 3 Uhr.
Lichtquelle: diffuses Tageslicht; Himmel ist bewölkt;
bei *a* wird es etwas heller.

Fig. 5.

Derartige Versuche habe ich in grosser Menge angestellt, wobei sich die Kurven im Typus immer gleich blieben; je stärker dabei die Belichtung war, um so höher stieg die Kurve an und erreichte um so früher wieder das Anfangsvolumen.

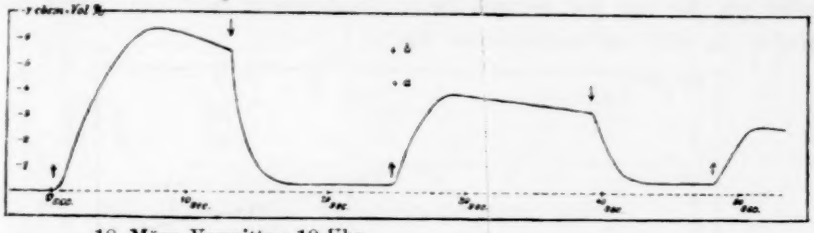
Der Verlauf der Kurve ist jedenfalls wesentlich bedingt durch die Anzahl reagierender Gasteilchen, die noch vorhanden sind, durch die Verdünnung mit dem Reaktionsprodukt und dann durch die Reaktionswärme, die sich, wie die folgende Kurve (Fig. 6) zeigt, sehr bemerkbar macht; die Temperaturerhöhung, welche durch letztere hervorgebracht wird, ist jedoch wohl kaum die gleiche in dem ganzen Belichtungsgefäss, das stets Wärme nach aussen abgiebt. Es würde schwer sein, sie in richtigem Masse in Betracht zu ziehen, wenn man sich die Konstanten zu einer mathematischen Ableitung dieser Kurve berechnen wollte.

2. Belichtung mit Unterbrechungen.

Wird die Belichtung, nachdem sie kurze Zeit gedauert hat, unterbrochen, so sinkt die Kurve momentan abwärts, jedoch nicht auf das Anfangsvolumen, sondern auf eine Höhe, die in dem durch Fig. 6 dargestellten Beispiel etwa 100·4 Volumprozent entspricht. Wahrscheinlich ist diese Ausdehnung als Wirkung der Wärme der Reaktion zu deuten.

Wird darauf wieder neu belichtet und wieder unterbrochen, so sinkt die Kurve in obiger Darstellung sogar nur bis auf ca. 100·6 Volumprozent.

Interessant ist bei diesem Reaktionsbild, dass bei der ersten Neubelichtung die Kurve nicht wieder zur alten Höhe steigt. Wäre die berusste Trommel nicht in Bewegung gewesen, so würde der höchste Punkt nach der Neubelichtung etwa *a* geworden sein; aber nicht *b*, was doch dem verlassenen Punkt des ersten oberen Kurventeils entsprochen hätte. Da die Verdunklung so intensiv wie möglich war, so kann die in der Zeit vom Beginne der Verdunklung bis zu der Neubelichtung stattgehabte weitere Salzsäurebildung wohl nur durch eine Nachwirkung der vorherigen Belichtung oder Reaktion erklärt werden.



18. März Vormittag 10 Uhr.
Lichtquelle: diffuses Tageslicht; die Sonne scheint.
↑ bedeutet: Belichtung, ↓ bedeutet: Verdunklung.

Fig. 6.

Wurde bei derartigen Versuchen das Belichten und Verdunkeln öfter wiederholt, so war am Ende der Reaktion nicht mehr ganz das alte Volumen vorhanden. Es nahm z. B bei 12maliger Belichtung und Verdunklung um ca. 2 Volumprozent ab. Man muss das wohl damit erklären, dass durch die häufige starke Bewegung, durch das häufige Hin- und Herschieben der Gase in dem Schlangenrohre ihre Diffusion zu dem Sperrwasser des Volumographen beschleunigt wird. Ein Beweis für die Empfindlichkeit des ganzen Apparates ist die Schnelligkeit, mit welcher derselbe — besonders bei Füllung mit frischem Chlorknallgas — auf geringe Lichtschwankungen, Zucken der Bogenlampe, vorüberziehende Wolken u. s. w. reagiert, und die entsprechende Bewegungen im Sinken und Steigen der Kurve zum Ausdruck bringt.

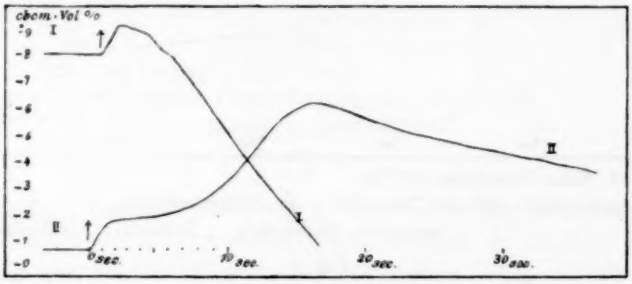
Die Fig. 7 zeigt eine von den sonst von mir erhaltenen gänzlich abweichende Kurve (II), die ich bei zweien von den vielen angestellten Chlorknallgasbelichtungsversuchen in ziemlich identischer Weise erhalten habe.

Es beträgt dabei die Ausdehnung im ersten Moment nur etwa 1 Volumprozent und nimmt dann allmählich zu. Diese Kurve entspricht also ungefähr den Kurven von Bunsen und Roscoe, welche regelmässig anzeigten, dass erst nach Ablauf eines gewissen Zeitraums die Reaktion in Gang kommt.

Sollte vielleicht das Chlorknallgas dieser beiden Versuche die zur Verzögerung des Kontraktionsbeginnes nötige Beschaffenheit — möge dieselbe nun durch besondere Reinheit oder eine andere Eigenschaft bedingt sein — gehabt haben?

Keinenfalls hatte diese von meinen übrigen Beobachtungen abweichende Thatsache in einer Störung des Apparats ihre Ursache.

Setzte ich nur die Hälfte des Belichtungsgefässes der Bestrahlung aus, so stieg die Kurve nur bis zu der Hälfte der Höhe, die sie bei Belichtung des ganzen Gefässes erreichte. In der nachstehenden Fig. 7 gebe ich die auf der vorigen Seite beschriebene Kurve II, sowie die später (S. 503) zu besprechende Kurve I.



Kurve I:
18. März Vormittag 12 Uhr.
Lichtquelle: diffuses Tageslicht; Sonne scheint

Kurve II:
24. April Vormittag 12 Uhr.
Lichtquelle: diffuses Tageslicht; Himmel ist bewölkt.

Fig. 7.

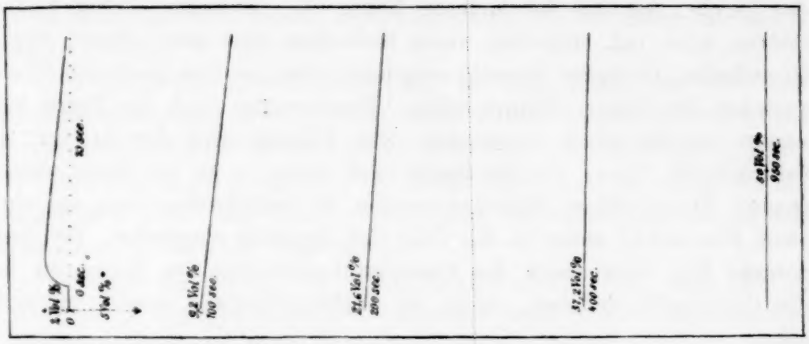
Ich habe auch einmal den Wasserstoff und das Chlor vor der Mengung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, ohne eine Verschiedenheit der mit diesen Gasen erhaltenen Kurven von den früheren zu bemerken. Ebensowenig ergab elektrolytisches Chlorknallgas nach zweitägiger Entwicklung irgend andere Resultate.

Belichtung von Chlorkohlenoxydmischung.

Die Belichtung von einem Gemisch gleicher Volumina Chlor und Kohlenoxyd nahm ich in dem oben Fig. 4 beschriebenen kleineren, zum Teil aus Schlangenrohr bestehenden Apparat von 17 ccm vor, den ich an das grosse Schlangenrohr anlegte. Ich habe, wie zu erwarten war, die Kontraktion auf das halbe Anfangsvolumen in ihrem ganzen Verlauf erkennen können. Der Verlauf eines solchen Versuchs ist durch die Kurve in Fig. 8 dargestellt.

Die Reaktion beginnt mit einem Ansteigen, bei obiger Kurve um ca. 2 Volumprozent. Von dem höchsten Punkt aus fällt die Kurve an-

fangs schnell, dann — entsprechend der zunehmenden Verdünnung durch das gebildete Phosgengas — allmählich langsamer, bis — in diesem Fall nach ca. 950 Sekunden — das Volumen halb so gross ist, wie vor der Belichtung, d. h. bis zum Ende der Reaktion.



19. März Vormittag 11½ Uhr.
Lichtquelle: diffuses Tageslicht; die Sonne scheint.
Fig. 8.

Wurde die Belichtung eines derartigen Kohlenoxyd-Chlorgemenges unterbrochen, so sank die Kurve jedesmal sofort um eine Strecke, die um so kleiner war, je näher die Reaktion sich dem Ende zuneigte.

Das Anfangsstadium bei der Bildung von Äthylenchlorid aus Chlor und Äthylen.

In dem oben beschriebenen Apparat (Fig. 1) zur Schnellmischung von Gasen konnte ich zwar im allgemeinen den Reaktionsverlauf der Äthylenchloridbildung leidlich erkennen. Doch gerade über den ersten Anfang der Einwirkung konnte ich mit demselben sichere Resultate nicht erhalten, da durch das Fallen der Innenröhre leicht kleine Druckdifferenzen hervorgerufen werden konnten.

Um in möglichst einwurfsfreier Weise das erste Stadium der Einwirkung von Chlor auf Äthylen beobachten zu können, habe ich die beiden Gase in einem Apparate zusammentreten lassen, der folgendermassen konstruiert war.

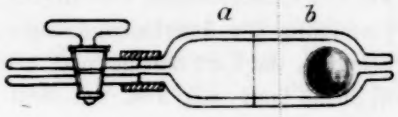


Fig. 9.

Er besteht, wie die Fig. 9 zeigt, aus zwei Glasröhren *a* und *b*, die auf je einer Seite zu einem 2 mm weiten Rohr ausgezogen sind. In

der einen Röhre (*b*) liegt eine Glaskugel, welche eben noch freien Spielraum in der Röhre hat. (In der Figur sind der grösseren Deutlichkeit halber Hahn und Ansatzröhren übertrieben gross gezeichnet.)

Der Luftinhalt dieser etwas längeren Röhre (*b*) mit der Kugel ist der gleiche, wie der der anderen Röhre (*a*). Zwischen diesen beiden Röhren wird mit möglichst wenig Kollodium eine ganz dünne, runde Glasscheibe (Deckglas) derartig eingesetzt, dass sie eine gasdichte Wand zwischen den beiden Röhren bildet. Dann werden noch die Fugen von aussen mit Kollodium zugegossen. Zur Füllung wird der Apparat — natürlich die Röhre mit der Kugel nach unten — in ein Stativ eingespannt. Durch dünne Röhrchen werden die betreffenden Gase, das eine oben, das andere unten in die Teile des Apparats eingeleitet. Bei dem unteren Teil wird durch das Gaszuleitungsröhrchen die Kugel bis an die Glasscheibe gehoben, damit die Luftverdrängung besser vor sich gehe.

Nachdem man so lange die Gase in den vorher getrockneten Apparat hat treten lassen, dass man annehmen muss, dass alle Luft daraus verdrängt ist, werden die Gasröhrchen langsam herausgezogen, und es wird an die beiden Spitzen des Apparats je ein Glashahn mittels Gummischlauch so dicht angeschoben, dass Glas an Glas stösst. In der Figur ist nur an der einen Seite ein solcher Hahn angesetzt.

Nachdem man durch kurzes Öffnen der Hähne atmosphärischen Druck in den beiden Teilen des Apparats hergestellt hat, bringt man den einen Hahn durch einen Schlauch mit dem Volumographen in Verbindung. Eine kurze Umdrehung des Apparats um 180° genügt, um durch die fallende Glaskugel die Glasscheibe durchschlagen zu lassen. Die Kugel verdrängt aus dem jetzt unten befindlichen Teil des Apparats das Gas nach oben, und die Reaktion beginnt nach dieser plötzlichen intensiven Mengung sofort.

Ich habe bei Äthylen und Chlor niemals Ausdehnung oder sonst auffallenden Verlauf im Anfang der Reaktion erkennen können.

Ausdehnung durch die Reaktion scheint demnach das Charakteristikum einer durch das Licht stattfindenden Vereinigung zweier Gase zu sein.

Zur weiteren Verfolgung der Äthylenchlorreaktion ist dieser Apparat natürlich nicht geeignet, da Luft nachgesaugt wird. Um den ganzen Verlauf zu erkennen, muss man sich also mit dem oben (Fig. 1) beschriebenen Apparate behelfen.

Beobachtung von Salzsäurebildung bei Gegenwart von Chlorwasser mittels des Volumographen.

Da ich mit dem Volumographen bequem sehr schnelle Volumänderungen beobachten konnte, wollte ich auch versuchen, ob ich eine solche bei Chlorknallgas über einem Absorptionsmittel für Salzsäure verfolgbar machen könnte.

Ich nahm zu diesem Zweck das 100 ccm-Gefäss des oben beschriebenen Apparats (Fig. 2), füllte es mit Chlorknallgas und liess etwas stärkstes Chlorwasser einfliessen An dieses so beschickte Gefäss setzte ich eine 1·5 m lange, 3 mm weite horizontal liegende Röhre an, die ich mit Chlorwasser gefüllt hatte. Das freie Ende der Röhre brachte ich mit dem Volumographen in Verbindung.

Was die Belichtung für einen Erfolg gehabt hat, zeigt die in Fig. 7 mit I bezeichnete Kurve. Dieselbe steigt sofort nach der Belichtung rapid in die Höhe, um dann von dem höchsten Punkt in gerader steiler Linie abzufallen. Das letztere entspricht auch der theoretisch zu vermutenden Kurve, einer geraden Linie, da stets gleiche Bedingungen für die Bildung von Salzsäure vorhanden sind: keine Verdünnung des Chlorknallgases durch das Produkt der Reaktion, welches als Volumen, da es sich in dem Sperrchlorwasser auflöst, verschwindet.

Allerdings sind bei diesen Kurven, so oft ich die Versuche auch wiederholte, stets mannigfache Zuckungen zu bemerken, die jedenfalls im Verlauf der Reaktion, nicht in einer Störung des Apparats oder der Belichtung ihre Ursache finden dürften. Pringsheim hat (Wied. Ann. N. F. Bd. 32, S. 384) diese Ausdehnung des belichteten Chlorknallgases auch beobachtet und Versuche darüber angestellt. Doch sind die Resultate, die bei Anwendung von einer Absorptionsflüssigkeit erhalten werden, weniger anschaulich, als diejenigen, wo eine solche vermieden wird.

Einzelnes über die Vorbereitungen zu den oben beschriebenen Versuchen.

Für meine Versuche benutzte ich, wie ich schon andeutete, stets Gase, die nach den Analysen noch 0·4% bis gegen 2% Luft oder andere gasförmige Verunreinigungen enthielten. Ich entwickelte die Gase in kleinen ca. 60 ccm enthaltenden Flaschen, die ich mit der Entwickelungsflüssigkeit fast ganz füllte, um sie möglichst luftfrei zu bekommen.

Kohlenoxyd stellte ich mir aus der wässerigen Ameisensäure des Handels mit konzentrierter Schwefelsäure dar, Chlor aus Kaliumdichro-

mat und starker Salzsäure, Äthylen aus einer alkoholischen Lösung von Äthylenbromid und granuliertem Zink, Wasserstoff in gewöhnlicher Weise aus Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Um grössere Mengen des auf oben beschriebene Weise hergestellten Chlors immer zur Hand zu haben, fing ich es in einem gläsernen Gasometer — einer in ein Glasbecken getauchten Glocke mit angeschmolzenem Glashahn — über konzentrierter roher Schwefelsäure auf. Darin hielt es sich, besonders, wenn die Schwefelsäure schon öfter mit Chlor in Berührung gewesen war, wochenlang ohne nennenswerte Verluste durch Lösung [1]).

Als Lichtquelle benutzte ich teils diffuses Tageslicht, teils eine Bogenlampe mit vorgestelltem grossem Wassertrog mit planparallelen Glaswänden. Das Licht musste erst eine 9 cm tiefe Schicht Wasser durchlaufen. Ich war also sicher, jede Wärmestrahlung zu verhindern.

Das Licht der Bogenlampe, wenn sie auch nur mit Akkumulatoren gespeist wurde, erwies sich auf die Dauer als zu ungleichmässig und zu unruhig, um vergleichbare Resultate zu erzielen.

Schluss.

Zum Schlusse möchte ich über die Versuche und deren Resultate in folgender Weise resumieren.

Beobachtet man die Volumänderungen lichtempfindlicher, nicht auf das vorsichtigste gereinigter Gasgemenge unter Vermeidung jeder Berührung derselben mit Flüssigkeiten oder anderen Absorptionsmitteln, so ergiebt sich folgendes:

A. Für Chlorknallgas.

Das Gemenge dehnt sich im Augenblick der Belichtung stark aus. Die Ausdehnung nimmt im Anfang schnell, dann allmählich langsamer ab.

Ist das alte Volumen (des unbelichteten Gemenges) wieder erreicht, so ist die Reaktion beendigt. Es ist alles Chlorknallgas in Salzsäuregas umgewandelt.

Die Ausdehnung verschwindet auch vor Beendigung der Reaktion, sowie das lichtempfindliche Gemenge verdunkelt wird.

Es ist höchstwahrscheinlich, dass Nachwirkung im Dunkeln stattfindet.

---

[1]) Es schieden sich dabei öfters auf der Schwefelsäure weisse Häutchen ab, die wesentlich aus organischer Substanz bestanden, sich in Alkohol lösten u. s. w.

B. Für Kohlenoxyd-Chlorgemenge.

Das Gemenge reagiert in gleicher Weise wie obiges. Nur ist die Kurve in der Art modifiziert, dass nicht das Anfangsvolumen des unbelichteten Gemenges, sondern die Hälfte desselben am Ende der Reaktion erreicht wird.

Nicht lichtempfindliche Gasgemenge.

Nicht lichtempfindliche Gasgemenge treten bei plötzlicher intensiver Mengung ohne Ausdehnung in Reaktion.

Ausdehnung ist also charakteristisch für eine durch Belichtung eingeleitete Reaktion.

Ich habe demnach mit Chlorknallgas andere Resultate erhalten als Bunsen und Roscoe, insofern ich bei meinen Versuchen nicht, oder vielmehr nur ganz selten, Behinderung des Kontraktionsbeginnes beobachtet habe.

Warum meine Versuche mit weniger reinen Gasgemengen einen scheinbar „reineren“ Reaktionsverlauf zeigen, worin der Grund für die Verschiedenheit dieser Resultate von den Bunsen-Roscoeschen liegt, ob an der Reinheit der Gase, der Stärke der Lichtquelle, der Abwesenheit von Absorptionsmitteln, der Dicke der beleuchteten Gasschichten, kann nur durch weitere Versuche ermittelt werden.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Geh. Rat Viktor Meyer meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung und Unterstützung, die er mir während des Verlaufs dieser Arbeit hat zu teil werden lassen.

Auch Herrn Geh. Rat Kühne, der mir in liebenswürdigster Weise Apparate des hiesigen physiologischen Instituts zur Verfügung stellte, bin ich zum grössten Dank verpflichtet.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

A. Werner und **A. Miolati.**

II. Abhandlung.

(Mit 3 Textfiguren.)

In einer früheren Abhandlung, die unter obigem Titel in dieser Zeitschrift **12**, 35 erschienen ist, haben wir die ersten Resultate einer Untersuchung mitgeteilt, welche den Zweck verfolgt, neuen Anschauungen über die Konstitution anorganischer Verbindungen auf sicheren experimentellen Boden zu stellen.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen molekularer elektrischer Leitfähigkeiten von Metallammoniaksalzen bilden die Ergänzung zu der ersten Veröffentlichung; sie bringen die Untersuchung zu einem vorläufigen Abschluss, indem im Gesamtbild des Verlaufs der molekularen Leitfähigkeiten bei den charakteristischsten und wichtigsten Gruppen der Kobalt-, Chrom- und Platin-Ammoniakverbindungen eine so deutliche Gesetzmässigkeit zutage tritt, dass man in Zukunft aus der Leitfähigkeit eines Metallammoniaksalzes dessen Konstitution wird leicht ableiten können. Anderseits zeigt sich eine so vollständige Übereinstimmung zwischen dem aus den theoretischen Anschauungen zu erwartenden und dem thatsächlichen, in der Grösse, dem Verlauf und der Änderung der molekularen Leitfähigkeit zutage tretenden Verhalten der Verbindungen, dass an der Richtigkeit des jenen Anschauungen zu Grunde liegenden Prinzips nicht mehr gezweifelt werden kann.

I. Über den Wert der molekularen Leitfähigkeit bei verschiedenen Klassen komplexer anorganischer Verbindungen.

Wir geben hier zunächst eine Zusammenstellung der Werte der molekularen Leitfähigkeiten analoger Verbindungen.

Die Analogie derselben wird dadurch bedingt, dass in sämtlichen, in eine Gruppe zusammengestellten Verbindungen mit einem koordinierten komplexen Radikal, das je nach der Natur der betreffenden Ver-

bindung als einheitliches positives oder negatives Ion wirkt, die gleiche Anzahl einfacherer, als negative oder positive Ionen wirkender Atome oder Radikale verbunden sind.

Dadurch gelingt es, die normale Grössenordnung der molekularen Leitfähigkeiten der zu einer Gruppe gehörigen Verbindungen festzustellen, um dann aus der bei irgend einem Salz beobachteten Leitfähigkeit auf dessen Zugehörigkeit in die eine oder andere Gruppe zu schliessen.

A. Verbindungen,
die ausserhalb des koordinierten komplexen Radikals **ein** einwertiges Ion gebunden enthalten.

	Verdünnung 1000 Liter.	Temperatur 25°.	
Platinsalze	Platinimonodiamminchlorid	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_3\end{matrix}\right)Cl$	96·75
	Platomonodiamminchlorid	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl\end{matrix}\right)Cl$	115·8
	Zweites Salz von Cossa	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)\\Cl_5\end{matrix}\right)K$	108·5
	Erstes Salz von Cossa	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)\\Cl_3\end{matrix}\right)K$	106·8
Kobaltsalze	Diamminkobaltkaliumnitrit	$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}\right)K$	99·29
	Tetraminkarbonatokobaltbromid	$\left(Co\begin{matrix}(CO_3)\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Br$	106·0
	Croceokobaltchlorid	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cl$	98·3
	Flavokobaltchlorid	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cl$	100·7

B. Verbindungen,
die ausserhalb des koordinierten komplexen Radikals **zwei** einwertige Ionen gebunden enthalten.

Platinsalze	Platodiamminchlorid	$(Pt(NH_3)_4\ Cl_2$	260·8
	Platinidiamminchlorid	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl_2$	228·9
	Platinidiamminnitrat	$\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_3)_2\end{matrix}\right)(NO_3)_2$	234·4
	Kaliumplatochlorid	$(PtCl_4)\ K_2$	267·6
	Kaliumplatinchlorid	$(PtCl_6)\ K_2$	256·8
Kobaltsalze	Xanthokobaltnitrit	$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)(NO_2)_2$	234·4
	Bromopurpureokobaltbromid	$\left(Co\begin{matrix}Br\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Br_2$	257·6
	Chloropurpureokobaltchlorid	$\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$	261·3

Kobaltsalze	Nitratopurpureokobaltchlorid	$\left(Co\begin{pmatrix}NO_2\\NH_3{}_5\end{pmatrix}\right)Cl_2$	261·4
	Xanthokobaltchlorid	$\left(Co\begin{pmatrix}NO_2\\NH_3{}_5\end{pmatrix}\right)Cl_2$	246·4
	Isomeres Xanthokobaltchlorid	$\left(Co\begin{pmatrix}NO_2\\NH_3{}_5\end{pmatrix}\right)Cl_2$	258·4
Chromsalze	Chloropurpureochromchlorid	$\left(Cr\begin{pmatrix}Cl\\NH_3{}_5\\Cl\end{pmatrix}\right)Cl_2$	260·2
	Chlorotetraminpurpureochromchlorid	$\left(Cr\begin{pmatrix}NH_3{}_4\\H_2O\end{pmatrix}\right)Cl_2$	261·2
	Chlorotetraminpurpureochrombromid	$\left(Cr\begin{pmatrix}Cl\\NH_3{}_4\\H_2O\end{pmatrix}\right)Br_2$	264·8
	Chlorotetraminpurpureochromnitrat	$\left(Cr\begin{pmatrix}Cl\\NH_3{}_4\\H_2O\end{pmatrix}\right)(NO_3)_2$	260·3
	Xanthochromchlorid	$\left(Cr\begin{pmatrix}NO_2\\NH_3{}_5\end{pmatrix}\right)Cl_2$	261·6

C. Verbindungen, die ausserhalb des koordinierten komplexen Radikals **drei** einwertige Ionen gebunden enthalten.

Kobaltsalze	Luteokobaltbromid	$Co(NH_3{}_6)Br_3$	426·9
	Roseokobaltbromid	$\left(Co\begin{pmatrix}NH_3{}_5\\H_2O\end{pmatrix}\right)Br_2$	412·9
	Roseotetraminkobaltbromid	$\left(Co\begin{pmatrix}NH_3{}_3\\H_2O{}_2\end{pmatrix}\right)Br_2$	399·5
	Roseotriaminkobaltchlorid	$\left(Co\begin{pmatrix}NH_3{}_3\\(H_2O)_3\end{pmatrix}\right)Cl_3$	383·8
	Luteokobaltchlorid	$Co(NH_3{}_6)Cl_3$	431·6
	Luteokobaltnitrit	$Co(NH_3{}_6)(NO_2{}_3$	421·9
Chromsalz-Luteochromnitrat		$Cr(NH_3{}_6(NO_3{}_3$	425·3

D. Verbindungen mit **vier** Ionen.

Chlorid der Base von Drechsel	522·9

Aus der allgemeinen Zusammenstellung dieser normalen Werte ergiebt sich zunächst, dass für jede der Verbindungsklassen die Zahlenwerte der Leitfähigkeiten innerhalb ziemlich enger Grenzen schwanken. Die Variation

in der ersten Gruppe ergiebt sich zu 11 Einheiten von 96·7—108·5
„ „ zweiten „ „ „ „ 33 „ „ 234·4—267·6
„ „ dritten „ „ „ „ 43 „ „ 383·8—426·9.

Mit steigender Anzahl von Ionen nimmt also die Variation der Werte der Leitfähigkeit, entsprechend der weniger einfachen Spaltung der Salze in Ionen, zu.

Die Werte der molekularen Leitfähigkeiten von einer zur anderen

Klasse zeigen dagegen einen Unterschied von mindestens 140 Einheiten für μ, so dass aus dem für die Leitfähigkeit gefundenen Werte auf die Zugehörigkeit der Verbindung zur einen oder anderen Klasse mit Leichtigkeit geschlossen werden kann.

II. Graphische Darstellung des Verlaufs der molekularen Leitfähigkeiten in den Übergangsreihen.

In den folgenden graphischen Darstellungen soll ein Bild gegeben werden für den gesetzmässigen Wechsel der Leitfähigkeiten in den Verbindungsreihen, welche die Metallammoniaksalze mit den sogenannten Doppelsalzen in Zusammenhang bringen. Auf der Abscisse wurde die Anzahl der mit dem koordinierten Radikal verbundenen Ionen aufgetragen, auf der Ordinate die molekularen Leitfähigkeiten der Salze bei einer Verdünnung von 1000 Liter.

III. Übersicht über die molekularen Leitfähigkeiten verschiedener Metallammoniaksalze.

Im folgenden sind die molekularen Leitfähigkeiten der neuerdings untersuchten Metallammoniaksalze zusammengestellt und an der Hand des gewonnenen Zahlenmaterials wird in jedem einzelnen Falle das normale oder abnorme Verhalten der Verbindungen in wässriger Lösung charakterisiert werden.

Chloroplatinidiamminnitrat $\left(Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	204·1	204·4	204·2
500	221·5	222·5	222·0
1000	232·8	234·9	233·8
2000	244	243·5	243·7

Die Werte sind normal, es findet keine Ionisierung der Chloratome statt.

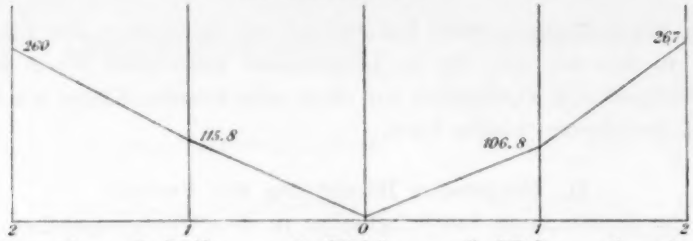
Platinimonodiamminchlorid $\left(Pt\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl_3\end{matrix}\right)Cl$.

500	91·11	91·75	91·43
1000	96·30	97·20	96·75
2000	106·5	114·1	—

Beim Stehen der wässerigen Lösung tritt anscheinend eine langsame aber nur teilweise Ionisierung von Chloratomen ein, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

$v = 500$. Nach 3 Stunden $\mu = 97{\cdot}50$
24 Stunden $\mu = 106{\cdot}5$.

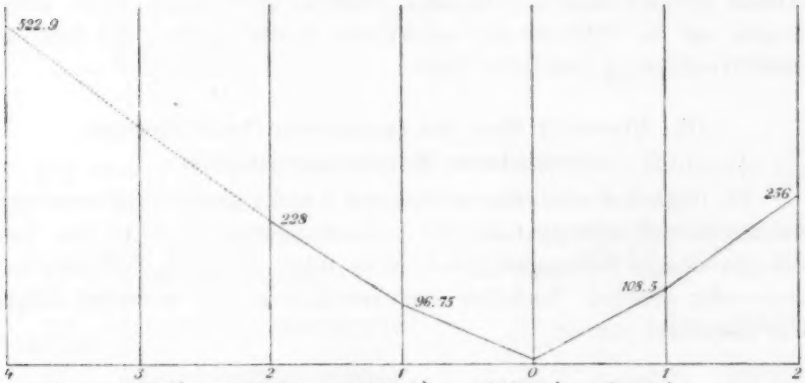
A. Platoreihe.



$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ $[Pt\overset{Cl}{}\overset{(NH_3)_3}{}]Cl$ $[Pt\overset{Cl_2}{}\overset{(NH_3)_2}{}]$ $[Pt\overset{Cl_3}{}\overset{NH_3}{}]K$ $[Pt\,Cl_4]K_2$

Platodiammin-chlorid | Platomono-diamminchlorid | Platosemidiammin-chlorid | 1tes Salz von Cossa | Kaliumplato-chlorid

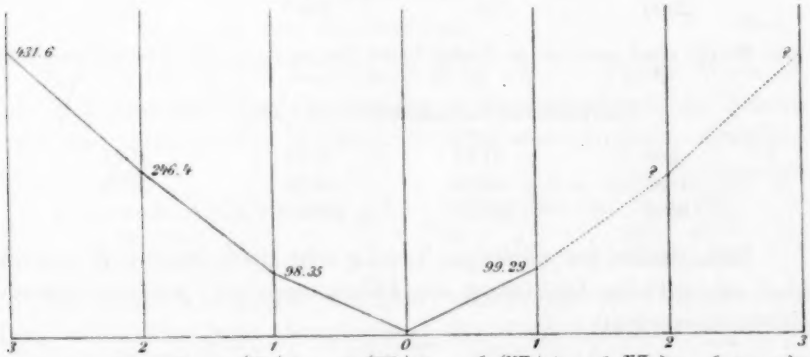
B. Platinireihe.



$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ $[Pt\overset{Cl}{}\overset{(NH_3)_5}{}]Cl_3$ $[Pt\overset{Cl_2}{}\overset{(NH_3)_4}{}]Cl_2$ $[Pt\overset{Cl_3}{}\overset{(NH_3)_3}{}]Cl$ $[Pt\overset{Cl_4}{}\overset{(NH_3)_2}{}]$ $[Pt\overset{Cl_5}{}\overset{NH_3}{}]K$ $[Pt\,Cl_6]K_2$

Chlorid der Base v. Drechsel | (unbekannt) | Platinidiammin-chlorid | Platinimono-diamminchlorid | Platiniammin-chlorid | 2tes Salz von Cossa | Kaliumplatin-chlorid

C. Kobaltreihe.



$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[Co\overset{NO_2}{(NH_3)_5}]Cl_2$ $[Co\overset{(NO_2)_2}{(NH_3)_4}]Cl$ $[Co\overset{(NH_3)_3}{(NO_2)_3}]$ $[Co\overset{(NH_3)_2}{(NO_2)_4}]K$ $[Co\overset{NH_3}{X_2}]K_2$ $[Co(NO_2)_6]K_4$

Luteokobalt-chlorid | Xantho-kobaltchlorid | Croceokobalt-chlorid | Hexaminkobalt-nitrit | Erdmannsches Salz

Platomonodiammminchlorid $\left(Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl\end{matrix}{}_5\right)Cl$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
250	101·0	100·9	101·0
500	107·6	107·6	107·6
1000	115·6	116·0	115·8
2000	127·2	128·4	127·8

Die molekularen Leitfähigkeiten sind normal.

Luteokobaltchlorid $\left(Co(NH_3)_6\right)Cl_3$.

125	344·8	345·6	345·2
250	381·8	382·6	382·2
500	411·0	411·4	411·2
1000	430·1	433·2	431·6
2000	451·9	450·9	451·4

Die Verbindung zeigt normale Werte.

Chloropurpureokobaltchlorid $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_3$.

250	234·8	238·2	236·5
500	249·2	249·2	249·2
1000	260·3	262·3	261·3
2000	272·3	275·7	274·0

Die Werte sind normal, der schon beobachtete, bei längerem Stehen vor sich gehende Übergang des Purpureosalzes in Roseosalz verläuft somit nur sehr langsam.

Nitratokobaltchlorid $\left(Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$

125	218·7	220·5	219·6
250	232·0	235·2	233·6
500	245·2	249·8	247·5
1000	260·7	262·2	261·4
2000	285·2	—	285·2

Mit der Zeit nimmt die Leitfähigkeit so stark zu, dass auf einen vollständigen Übergang des Purpureosalzes in Roseosalz zu schliessen ist. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$\left(Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2 + H_2O = \left(Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)\begin{matrix}NO_3\\Cl_2\end{matrix}.$$

Nach 24stündigem Stehen ergaben sich folgende Werte für μ:

250	288·3	292·2	290·2

Noch viel schneller verläuft die Umwandlung von Nitratopurpureobromid in das entsprechende Roseosalz; es ist bei diesem Salz nicht

möglich, übereinstimmende Werte zu erhalten, wie folgende Beobachtungsreihen zeigen:

Nitratopurpureokobaltbromid $\left(Co\begin{matrix}NO_3\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Br_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3
125	246·3	—	—
250	271·5	263·4	270·9
500	288·1	280·0	288·1
1000	303·4	302·2	303·8
2000	316·6	315·7	316·6

Die Lösung 2 wurde nach 24 Stunden wieder gemessen und ergab für $v = 250$ den Wert $\mu = 309{\cdot}5$.

Die folgenden molekularen Leitfähigkeiten von drei Verbindungen $\left(M\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$, von Xanthokobaltchlorid, Xanthochromchlorid und einer mit Xanthokobaltchlorid isomeren Verbindung, welche in letzter Zeit durch Jörgensen entdeckt worden ist, sind nicht ohne Interesse.

Xanthokobaltchlorid $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ (Mittel)
250	229·4	230·0	228·9	229·4
500	239·9	239·5	239·3	239·6
1000	246·8	246·2	246·3	246·4
2000	251·7	251·4	252·0	251·7

Xanthochromchlorid $\left(Cr\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$.

125	221·0	220·9	221·0
250	239·8	238·8	239·3
500	252·3	251·7	252·0
1000	260·8	261·3	261·0
2000	270·5	272·8	271·6

Isomeres zu Xanthokobaltchlorid $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$.

125	—	223·5	223·5
250	239·1	239·1	239·1
500	252·6	252·6	252·6
1000	256·8	259·9	258·4
2000	269·4	269·4	269·4

Beim Vergleich der Leitfähigkeiten der drei Salze fällt es auf, dass das Xanthosalz des Kobalts geringere Leitfähigkeiten zeigt als sein Isomeres, in der Regel beträgt die Differenz der Leitfähigkeiten etwa 10 Einheiten.

Die Leitfähigkeiten des Xanthochromchlorids stimmen dagegen mit denjenigen des dem Xanthokobaltchlorid isomeren Salzes so vollständig überein, dass man unwillkürlich zur Annahme gedrängt wird, in diesen beiden Salzen analoge Verbindungsreihen zu erblicken, um so mehr als beide auf gleiche Art entstehen, nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Roseosalze.

Die folgenden Leitfähigkeiten sind diejenigen von drei den wahrscheinlich geometrisch isomeren Verbindungsreihen der Croceo- und Flavosalze angehörigen Salze.

Flavokobaltnitrat $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{pmatrix}\right)NO_3$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	87·80	88·88	88·34
250	93.18	93·36	93·27
500	96·86	97·06	96·96
1000	100·5	101·0	100·7
2000	107·0	107·9	107·4

Croceokobaltchlorid $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_2\\(NO_2)_2\end{pmatrix}\right)Cl$.

250	95·56	95·13	95·35
500	97·36	97·20	97·28
1000	98·80	97·90	98·35
2000	99·50	99·00	99·25

Die beiden Salze zeigen Leitfähigkeiten von der gleichen Grössenordnung.

Flavokobaltsulfat $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{pmatrix}\right)_2SO_4$.

500	177·7	—	177·7
1000	191·2	188·8	190·0
2000	205·7	205·3	205·5

Wir hatten die Absicht, um die aus der Leitfähigkeit des Triaminkobaltnitrits für dieses Salz abgeleitete Formel $Co\begin{pmatrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_3\end{pmatrix}$ noch sicherer zu begründen, auch die Leitfähigkeiten der acht von Jörgensen dargestellten und damit isomeren Verbindungen zu bestimmen. Dies scheiterte bei folgenden Salzen: Luteokobalt-Kobaltidnitrit, Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit, Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit und Croceokobaltdiamminkobaltnitrit und zwar, weil dieselben in Wasser zu wenig löslich sind.

Von folgenden vier Salzen der allgemeinen Formel $\left(Co\begin{pmatrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{pmatrix}\right)_x$ konnten wir die Bestimmungen bis zu einem gewissen Grade durchführen.

Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\NO_2)_2\end{pmatrix}\right)\left(Co\begin{pmatrix}NO_2)_4\\NH_3)_2\end{pmatrix}\right)$.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
1000	61·56	60·81	61·19
2000	72·75	72·13	72·44

Flavokobalt-Kobaltidnitrit $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\NO_2)_2\end{pmatrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)$.

500	285·6	286·2	285·9
1000	309·3	308·7	309·0
2000	329·7	328·2	329·0

Xanthokobalt-Kobaltidnitrit $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_5\\NO_2\end{pmatrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)_2$.

2000	572·7	—	—
4000	652·6	562·4	—

Das letztere Salz scheint sich in Lösung sehr rasch zu zersetzen, die Leitfähigkeit nimmt rasch zu, und die Lösung riecht nach salpetriger Säure.

Für Aluminiumsulfat und Chromsulfat, ähnlich konstituierten Salzen, ergeben sich bei einer Verdünnung von 1024 l folgende Leitfähigkeiten.

$Al_2(SO_4)_3$ $\mu = 600·6$
$Cr_2(SO_4)_3$ $\mu = 717·0$

Croceokobalt-Kobaltidnitrit $\left(Co\begin{pmatrix}NH_3)_4\\NO_2)_2\end{pmatrix}\right)_3\left(Co(NO_2)_6\right)$.

Auch dieses Salz zersetzt sich in Lösung sehr rasch

2000	292·7	288·0	

Die in unserer ersten Abhandlung nicht berücksichtigten Chromammoniakverbindungen haben wir nun auch eingehend untersucht. Die Resultate sind im folgenden zusammengestellt. Die Messungen müssen sofort nach dem Lösen vorgenommen werden, weil beim Stehen, durch den Übergang der Verbindungen in Roseoverbindungen, viel zu hohe Leitfähigkeiten erhalten werden. Die hier angegebenen Werte sind die niedrigsten, die bei vielen ausgeführten Bestimmungsreihen beobachtet werden konnten.

Chloropurpureochromnitrat $\left(Cr\begin{pmatrix}NH_3)_5\\Cl\end{pmatrix}\right)(NO_3)_2$.

125	249·5	251·0	250·2
250	265·9	265·9	265·9
500	278·6	279·5	279·0
1000	288·1	288·1	288·1
2000	298·5	299·7	299·1

Das Salz verwandelt sich nach und nach in Roseosalz; eine Lösung von der Verdünnung $v = 125$ ergab nach sechsstündigem Stehen $\mu = 278$.

Chloropurpureochromchlorid $\left(Cr\begin{matrix}NH_3\,5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	222·3	221·0	221·7
250	240·0	238·0	239·0
500	251·4	249·6	250·5
1000	260·6	259·9	260·2
2000	270·7	269·0	269·9

Auch in diesem Falle geht in wässriger Lösung das Purpureosalz in Roseosalz über, was aus folgenden Bestimmungen hervorgeht, die mit einer Lösung, die 48 Stunden gestanden hatte, ausgeführt wurden.

v	125	250	500	1000	2000
μ	307·1	320·8	343·4	366·9	383·4

Bromopurpureochromchlorid $\left(Cr\begin{matrix}Br\\(NH_3\,5\end{matrix}\right)Cl_2$.

125	237·6	233·8	235·7
250	258·8	256·2	257·5
500	272·3	269·0	270·6
1000	283·9	276·3	280·1
2000	285·0	282·2	283·6

Nach 24stündigem Stehen erhielt man folgende Werte:

v	125	250	500	1000	2000
μ	326·3	347·0	369·9	389·2	406·0

Jodopurpureochromchlorid $\left(Cr\begin{matrix}J\\(NH_3\,5\end{matrix}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
125	273·8	257·7	—	—
250	292·5	264·3	273·8	266·0
500	312·1	288·2	294·9	292·4
1000	326·9	313·8	316·2	314·9
2000	342·8	332·4	336·5	334·4

Wie aus den wenig übereinstimmenden Werten in den einzelnen Bestimmungsreihen klar hervorgeht, ist der Übergang in Roseosalz ein sehr rascher, dies ergiebt sich auch aus folgenden Messungen:

$v = 125$	Erste Messung	232·5
	5 Minuten nachher	266·3
	15 „ „	280·8
	30 „ „	295·9
	60 „ „	302·1.

Nach 24stündigem Stehen der Lösungen ergaben sich folgende Werte:

v	125	250	500	1000	2000
μ	347·0	373·7	395·8	404·7	431·6

Das Salz war somit vollständig in Roseosalz übergegangen.

Chlorotetraminpurpureochromnitrat $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)(NO_3)_2$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	206·5	206·5	206·5
250	226·7	226·1	226·4
500	244·7	244·7	244·7
1000	260·4	260·2	260·3
2000	283·8	281·2	282·5

Chlorotetraminpurpureochromchlorid $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)Cl_2$.

v	μ_1	μ_2	μ_3	μ
125	212·1	212·4	213·3	212·6
250	231·0	232·4	231·3	231·6
500	246·0	247·0	243·9	245·6
1000	261·2	261·4	261·0	261·2
2000	276·6	280·9	267·1	274·8

Chlorotetraminpurpureochromsulfat $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)SO_4$.

250	171·7	172·3	170·6	171·5
500	193·3	196·2	195·8	195·1
1000	226·0	226·4	226·7	226·4
2000	262·0	262·0	263·9	262·6

Chlorotetraminpurpureochrombromid $\left(Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl\\H_2O\end{matrix}\right)Br_2$.

125	218·2	223·2	220·7
250	235·4	238·3	236·8
500	251·1	251·1	251·1
1000	263·0	266·6	264·8
2000	290·3	291·5	290·9

Luteochromnitrat $\left(Cr(NH_3)_6\right)(NO_3)_3$.

125	341.1	341·3	341·2
250	375·9	372·4	374·1
500	402·1	400·2	401·1
1000	425·4	425·3	425·3
2000	444·2	444·2	444·2

Luteochromchlorid $(Cr(NH_3)_6)Cl_3$.

v	μ_1	μ_2	μ
125	354·6	352·4	353·5
250	387·5	389·8	388·6
500	419·3	418·4	418·8
1000	440·4	443·1	441·7
2000	461·7	465·5	463·6

Durch den normalen Verlauf der Leitfähigkeiten unterscheiden sich die Chlorotetraminchromsalze scharf von den analog zusammengesetzten Kobaltsalzen, die in wässriger Lösung sofort in Tetraminroseosalze übergehen, wie früher gezeigt worden ist.

IV. Über die Leitfähigkeit des Dichrokobaltchlorids.

Die Untersuchung dieses Salzes bot ein spezielles Interesse, weil Jörgensen in seiner jüngst erschienenen Abhandlung[1]) gerade dieses Salz in den Mittelpunkt der Diskussion gestellt hat.

Das Dichrokobaltchlorid ist ein Kobaltiaksalz, entsprechend der Formel $Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_3$ zusammengesetzt, und nach der neueren Auffassung musste ihm schon a priori die Konstitutionsformel $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\H_2O\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$ zugeschrieben werden.

Zur Aufklärung der Konstitution desselben teilt Jörgensen folgendes mit: 1. Schon in der Kälte entwickelt es reichlich Chlorwasserstoff. 2. Silbernitrat fällt aus der wässerigen, kalt bereiteten Lösung sofort alles Chlor als Chlorsilber. 3. Die kaltwässerige Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Formel $\left(Co(NH_3)_3(H_2O)\right)_2 3\,PtCl_6$, 8 aq. und schliesst mit den Worten: Aus den angeführten Eigenschaften des Dichrochlorids folgt mit Sicherheit, dass dasselbe drei Ionen enthält.

Betrachten wir den Sachverhalt etwas genauer. Löst man Dichrokobaltchlorid in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so erhält man eine Lösung, die einen Augenblick, aber auch nur einen Augenblick grün gefärbt ist; die Farbe geht äusserst schnell durch blau in violett über, ein sicheres Anzeichen, dass das Dichrosalz nicht unverändert in der Lösung bleibt. Nach den Beobachtungen, die wir bei den Praseosalzen gemacht hatten, erschien es uns unzweifelhaft, dass der Farbenwechsel durch den Übergang von Triaminpraseosalz in Triaminpurpureo- und Triaminroseosalz bedingt sei. Dass dieser rasche Übergang am

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 147.

leichtesten, ja vielleicht überhaupt nur durch die Bestimmung der Leitfähigkeit nachzuweisen sein würde, war nach den früheren Beobachtungen zu erwarten.

Im folgenden sind die Resultate der Messungen zusammengestellt:

A. Messungen bei 25°.

Äusserst rasche Farbenänderung.

1. Gelöst 0·0361 g Substanz in 20 ccm Wasser.

$v = 129{\cdot}92$	1. Messung	$\mu = 284{\cdot}2$
	2 Minuten nachher	$\mu = 297{\cdot}7$
	5 „ „	$\mu = 305{\cdot}2$
	12 „ „	$\mu = 323{\cdot}4$
	25 „ „	$\mu = 335{\cdot}7$

2. Gelöst 0·0369 g Substanz in 20 cc Wasser.

$v = 127{\cdot}54$	Sofort gemessen	$\mu = 273{\cdot}6$

Aus diesem Verhalten geht schon mit Sicherheit hervor, dass die Schlussfolgerung Jörgensens: „Im Dichrochlorid sind sämtliche Chloratome als Ionen vorhanden", unmöglich richtig sein kann, denn in diesem Falle hätte die Lösung des Dichrochlorids keine mit der Zeit zunehmende Leitfähigkeit zeigen können.

Die für die Konstitution des Dichrochlorids wichtige Frage war nun die nach der Anzahl primär vorhandener Ionen. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung des Salzes bei 25° war die Frage nicht zu beantworten, weil die Veränderung zu rasch vor sich ging. Wir gingen deshalb zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösung bei 1° über, von der Thatsache Gebrauch machend, dass die höhere Temperatur die Ionisierung beschleunigt.

Die ausgeführten Messungen sind folgende:

Temperatur 1°.

1. Gelöst 0·0393 g in 20 ccm Wasser. $v = 119{\cdot}35$.

Erste Messung	$\mu = 108{\cdot}1$
2 Minuten nachher	$\mu = 141{\cdot}0$
4 „ „	$\mu = 157{\cdot}6$
10 „ „	$\mu = 162{\cdot}9$
15 „ „	$\mu = 166{\cdot}1$
20 „ „	$\mu = 167{\cdot}6$
35 „ „	$\mu = 168{\cdot}5$
60 „ „	$\mu = 170{\cdot}3$

2. Gelöst 0·0395 g in 20 ccm Wasser. $v = 118{\cdot}74$.

Erste Messung	$\mu = 89{\cdot}62$
1 Minute nachher	$\mu = 124{\cdot}7$
3 Minuten nachher	$\mu = 145{\cdot}5$
5 „ „	$\mu = 154{\cdot}5$
10 „ „	$\mu = 160{\cdot}1$
15 „ „	$\mu = 162{\cdot}7$
30 „ „	$\mu = 165{\cdot}3$

Um aus diesen Zahlenwerten auf die Anzahl der Ionen schliessen zu können, haben wir die molekulare Leitfähigkeit von Kaliumchlorid,

Baryumchlorid und Luteokobaltchlorid bei 1° bestimmt. Die erhaltenen Werte sind folgende:

Kaliumchlorid KCl bei 1°.

v	125	250	500	1000
μ	77·62	79·65	80·37	81·82

Baryumchlorid $BaCl_2$ bei 1°.

v	125	250	500	1000	2000
μ	131·8	135·1	140·4	142·9	144·4

Luteokobaltchlorid $(Co(NH_3)_6)Cl_3$ bei 1°.

v	μ_1	μ_2	μ (Mittel)
125	213·0	211·1	212·0
250	229·0	229·0	229·0
500	241·9	241·4	241.6
1000	247·5	248·4	247·9
2000	252·5	252·8	252·6

Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, liegt der für eine Verdünnung von 118·7 Liter bei Dichrochlorid beobachtete Anfangswert = 89·62 nur wenig höher als der für Chlorkalium bei einer Verdünnung von 125 beobachtete = 77·62, aber um 42 Einheiten tiefer als die molekulare Leitfähigkeit des Baryumchlorids und um 123 Einheiten tiefer als die molekulare Leitfähigkeit des Luteokobaltchlorids. Damit ist der entscheidende unanfechtbare Beweis erbracht, dass im Dichrochlorid nur ein Chlor direkt als Ion wirkt, in Übereinstimmung mit der aus unserer Anschauung sich ergebenden Konstitutionsformel, im Gegensatz zur Ansicht von Jörgensen, nach welcher das Dichrochlorid der Formel

$$Co\begin{cases} H_2O-Cl \\ NH_3-Cl \\ NH_3-NH_3-Cl \end{cases}$$

entsprechen, also drei Chloratome als Ionen enthalten würde.

Die Beobachtung von Jörgensen, dass aus Dichrochlorid drei Chloratome in der Kälte durch Silbernitrat gefällt werden, erklärt sich damit, dass die Ionisierung der Chloratome so schnell verläuft, dass man in diesem Falle die Frage nach der Anzahl der Chlorionen nicht auf dem sonst üblichen Wege lösen kann.

Immerhin gelingt es in einzelnen Fällen, wie an anderem Orte gezeigt werden soll, auch chemisch den Nachweis für das Verhalten nur eines Chloratoms als Ion zu führen.

Es ist klar, dass die Frage, was in der längere Zeit gestandenen Lösung des Dichrochlorids, bei der die Leitfähigkeit konstant geworden

ist, enthalten sei, ein spezielles Interesse verdient. Auch hierauf musste die Leitfähigkeit eine präzise Antwort geben.

Dichrochlorid. Nach 12stündigem Stehen gemessen bei 25°.

v	125	250	500	1000	2000
μ	317·7	339·0	361·1	383·8	392·6

Diese Zahlen zeigen deutlich, dass alle drei Chloratome sich nun als Ionen verhalten, es hat somit ein vollständiger Übergang des Dichrochlorids in Triaminroseokobaltchlorid stattgefunden, nach folgender Gleichung

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\H_2O\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + 2\,H_2O = \left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right)Cl_3\,.$$

In der wässerigen Lösung ist somit Triaminroseokobaltchlorid enthalten, ein Salz, welches derselben Reihe angehört, wie das zuerst von Vortmann und jüngst von Jörgensen dargestellte Nitrat

$$\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right)(NO_3)_3\,.$$

Es ist deshalb auch nicht zu verwundern, wenn die beiden Lösungen, wie Jörgensen nachgewiesen hat, in ihren Reaktionen eine weitgehende Übereinstimmung zeigen.

Interessant erscheint (worauf auch Bredig[1]) hingewiesen hat) die kontinuierliche Abnahme der molekularen Leitfähigkeit in der durch successiven Ersatz der Ammoniakmoleküle durch Wassermoleküle aus dem Luteosalz sich ableitenden Übergangsreihe. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

Verdünnung	125	250	500	1000	2000
Luteosalz	343·8	378·0	401·6	426·9	442·2
Roseosalz	333·6	365·4	390·3	412·9	436·4
Tetraminroseosalz	325·5	354·8	379·8	399·5	417·4
Triaminroseosalz	317·7	339·0	361·1	383·8	392·6

In einer speziellen Hinsicht erregt die Lösung des Dichrochlorids noch unser Interesse. Sowohl auf chemischem als auch auf physikalischem Wege kann nachgewiesen werden, dass sie das Chlorid des Roseotriaminkobalts $\left(Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right)Cl_3$ enthält. Die Existenz dieses Salzes ist aber, soweit aus den bis jetzt ausgeführten Versuchen geschlossen werden kann, auf den Zustand der Lösung beschränkt. Denn lässt man die rotviolett gewordene Lösung des Dichlorids über Schwefelsäure langsam eindunsten, so scheiden sich zum Schluss die charakteristischen

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 273. 1894.

stark dichroïtischen Krystalle des Dichrochlorids neben ganz wenig violett gefärbtem Salze ab. Das letztere ist vielleicht $\left(\begin{matrix}(NH_3)_3\\ Co(H_2O)_2\\ Cl\end{matrix}\right) Cl_2$.

Wir haben hier somit den Fall, dass das wasserreichere Hydrat der Verbindung nur in Lösung beständig ist. Ohne den charakteristischen Farbenwechsel, der die stufenweise Bildung der Hydrate in diesem Falle begleitet und dieselbe dem Auge wahrnehmbar macht, und ohne die physikalische Methode, welche erlaubt, die Hydratbildung messend zu verfolgen, müssten wir annehmen, Dichrochlorid in Lösung zu haben, und würden mit dieser Annahme nach jeder Hinsicht falsche Schlüsse ziehen. Dass in vielen anderen Fällen, in denen keine Farbenänderung eintritt und somit das charakteristische Merkmal für die bei der Lösung vor sich gehenden Änderungen der Hydratformen fehlt, dies der Fall gewesen sein wird, ist nicht zu bezweifeln, und die Beobachtungen beim Dichrochlorid verlangen deshalb eine neue Untersuchung der molekularen Leitfähigkeit vieler Metallsalze, die mit weniger als sechs Molekülen Wasser krystallisieren. Über die Resultate solcher Untersuchungen hoffen wir bald Mitteilung machen zu können.

Zum Schluss sei den Herren Dr. Napieralski und Dr. Wolf, die uns bei dieser Untersuchung unterstützt haben, bestens gedankt.

Zürich-Rom, Mai 1894.

Über Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen.

Erwiderung auf eine Besprechung des Herrn Retgers.

Von

F. Rinne in Hannover.

Herr Retgers hat in dieser Zeitschr. **14**, 26—34, 1894, meine Arbeit: „Vergleich von Metallen mit ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen bezüglich der Krystallform“ [1]) einer Besprechung unterzogen, gegen deren Form und Inhalt ich Einspruch erhebe. Ich habe in der erwähnten Abhandlung die Krystallformen der Metalle miteinander verglichen und gefunden, dass sich bei diesen Stoffen ein regulärer, zwei hexagonale, zwei quadratische und ein rhombischer Krystalltypus unterscheiden lassen. Bei der Durchmusterung der krystallographischen Formen der Metalloxyde, Metallsulfide, Metallhydroxyde und Metallhalogenverbindungen fand ich die bei den Metallen beobachteten Krystalltypen wieder, die mithin ohne Rücksicht auf den verschiedenen chemischen Aufbau bei den genannten Gruppen auftreten. Ich habe in dem Hauptteil meiner Arbeit diese beobachteten Verhältnisse eingehend durch Schilderung der betreffenden Krystallformen auseinandergesetzt und das fortschreitende Ergebnis der Untersuchungen an verschiedenen Stellen meiner Arbeit zusammengefasst.

Da Herr Retgers aus meinen Äusserungen etwas anderes herausliest [2]), als ich klar gesagt zu haben meine, so citiere ich die in Betracht kommenden Stellen meiner Arbeit ausführlich.

Bezüglich der Oxyde heisst es in meiner Arbeit S. 6: „Der Überblick wird lehren, dass die Typen der Krystallformen, wie man sie unter den Metallen selbst findet, auch bei den Oxyden wiederkehren.“

Bezüglich der Sulfide S. 31: „Auch bei den Sulfiden finden sich charakteristische Krystalltypen der Metalle wieder.“

---

[1]) Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1894, **1**, 1—55.

[2]) Wenn er mich „recht verstehe“.

Bezüglich der Halogenverbindungen S. 39: „Unter den Chloriden, Bromiden, Jodiden und Fluoriden der Metalle findet man dieselben Krystalltypen wie unter den Hydroxyden, Sulfiden, Oxyden und Metallen selbst wieder."

Zusammenfassend heisst es S. 2: „Die Krystallformen der Metalle finden sich bei ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wieder", sowie S. 44: „Es zeigen die behandelten Beispiele zur Genüge, dass die Krystallgestalten der Metalle unter den von ihnen abgeleiteten Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wiederzufinden sind."

Ich meine, dass obige einfachen Sätze leicht zu verstehen sind und, um es nochmals zu wiederholen, aussagen, dass die Krystalltypen, die man bei den Metallen findet, sich auch bei den Metalloxyden, Metallsulfiden, Metallhydroxyden und Metallhalogenverbindungen beobachten lassen.

Herr Retgers giebt nun meine oben angeführten Zusammenfassungen als eine von mir aufgestellte Theorie aus und deutet die erwähnten Sätze als eine von mir gehegte Meinung, dass die Krystallgestalt eines Metalls das Bestimmende für die Gestalt des Oxydes, Sulfides etc. dieses Metalles sei, so dass z. B. ebenso, wie das schwere Blei sein hohes spezifisches Gewicht in seine Verbindungen überführe, das reguläre Kupfer seine Krystallform in seine Verbindungen übertrage.

Von alle dem steht in meiner Arbeit nichts. Es handelt sich bei den obigen aus meiner Arbeit citierten Sätzen um Beobachtungen. Eine Theorie wird von Herrn Retgers in die Worte hineingelegt.

Gegen diese von ihm selbst erdachte und mir zugeschobene Theorie zieht Herr Retgers zu Felde. Nach derselben sind dann Reihen wie die folgende: „*Zn*, *ZnO*, *ZnS*[1]), *ZnCl*$_2$ alle hexagonal", die Herr Retgers aufstellt, „Beispiele der reinsten Morphotropie, indem hier ein allen Verbindungen gemeinschaftlicher chemischer Kern (also das Metall selbst) seine formbeeinflussende Kraft ausübt, mit vollkommener Nichtberücksichtigung der übrigen Elemente der Verbindungen, was ihre Zahl oder ihren Charakter betrifft".

Zwar steht in meiner Arbeit nichts von Morphotropie, am wenigsten von einer solchen, wie sie Herr Retgers mir zuschiebt, indes hat das Herrn Retgers nicht abgehalten, sie als meine Annahme hinzustellen. Der Streit des Herrn Retgers gegen die erwähnte, auf so eigentümliche Weise entstandene Theorie geht mich also eigentlich in der Sache

[1]) Hexagonales *ZnS* (Würtzit).

selbst nichts an, und ich kann bei diesem Gespensterkampf in Ruhe die Rolle eines Zuschauers übernehmen.

Herr Retgers kommt nun auf die Erklärung von mir nachgewiesener Ähnlichkeiten, wie eine solche z. B. zwischen *ZnO* und *ZnS* besteht. Es wird *ZnO* wie *ZnS* regulär und hexagonal beobachtet. In hexagonaler Ausbildung stellen diese Stoffe sechsseitige Prismen dar, die bei beiden Substanzen hemimorph ausgebildet sind. Charakteristische Winkel und die Axenverhältnisse sind:

bei *ZnO* $oP : P = 118° 6'$; $a : c = 1 : 1{\cdot}6219$
bei *ZnS* $oP : P = 118°25'$; $a : c = 1 : 1{\cdot}6006$.

Herr Retgers erklärt, dass „zwischen *ZnO* und *ZnS* (beide hexagonal)“ . . . „weder Isomorphie noch Morphotropie herrscht, sondern nur der Einfluss der krystallo-chemischen Einfachheit, und dass dies uns allen weiteren Grübelns nach anderen Gesetzmässigkeiten enthebt“.

Meiner Meinung nach setzt sich Herr Retgers hiermit aber über den Kernpunkt der Sache allzu schnell fort. Es ist zwar lange bekannt, dass ein einfacher chemischer Charakter und eine reguläre oder hexagonale Ausbildung der krystallisierenden Substanzen häufig vereinigt sind, wie es besonders bei Elementen, Oxyden, Sulfiden zu ersehen ist, und Herr Retgers hat diese Verhältnisse in einer Abhandlung nochmals erörtert und mit Zahlen belegt, indes erklärt die chemische Einfachheit von *ZnO* und *ZnS* die obige, merkwürdige Übereinstimmung in ihrem ganzen Umfange durchaus nicht ohne weiteres. Die chemische Einfachheit kann als Grund für die hochsymmetrische hexagonale Ausbildung angesehen werden, dafür aber, dass innerhalb des gemeinsamen Systems auch in den Winkeln und im Habitus von *ZnO* und *ZnS* eine so überaus starke Ähnlichkeit besteht, genügt die Retgers'sche Erklärung nicht.

Herr Retgers selbst bemerkt, dass es besser ist zu sagen, dass die chemische Einfachheit die Symmetrie beeinflusst. Der hexagonalen Symmetrie wäre aber bei *ZnO* und *ZnS* genügt, auch wenn beide Substanzen im Rahmen des hexagonalen Systems ganz verschiedenen Habitus und voneinander abweichende Winkel hätten. Die Übereinstimmung in Form und Winkeln wird nicht ohne weiteres durch chemische Einfachheit beider Substanzen erklärt, und man ist über diese Verhältnisse doch wohl noch nicht „allen weiteren Grübelns“ enthoben. Weiter unten komme ich hierauf noch ein Mal zurück.

Nach Herrn Retgers besteht zwischen *ZnO* und *ZnS* weder Isomorphie noch Morphotropie. Ich nahm und nehme auch jetzt noch zwischen einfach aufgebauten Oxyden und Sulfiden Morphotropie an.

Feste Umgrenzungen des Gebietes der Morphotropie giebt es noch nicht. Herr Retgers hat aber seiner Zeit[1]) zum Zwecke der Erkennung von Morphotropie die Beachtung folgender Umstände empfohlen: 1. Ist die wahrgenommene Übereinstimmung der Formen wirklich eine auffallende oder ist sie nur eine sehr geringe oder fragliche und nur durch willkürliche Änderung der Grundform herbeizuführen? 2. Ist der chemische Zusammenhang so deutlich, dass hier an eine wirkliche Gesetzmässigkeit zu denken ist? Der ersten Anforderung genügen ZnO und ZnS wie wenig andere Substanzen. Die Ähnlichkeit beider ist in der That so gross, dass die beiden Stoffe krystallographisch so gut wie ununterscheidbar sind. In chemischer Beziehung ist die Gleichartigkeit des Aufbaus unverkennbar. O und S sind auch gleichwertig. Da ich nun mit anderen die Isomorphie für einen Spezialfall der Morphotropie ansehe, so stehe ich nicht an, ZnO und ZnS sogar für isomorph zu halten. Als Grund gegen diese Annahme könnte man mit Herrn Retgers die starke Neigung von O und S, sich chemisch zu verbinden, ansehen. Das spricht aber zunächst nur gegen die Möglichkeit einer isomorphen Vereinigung der ungebundenen Elemente und schliesst das Verhältnis des Isomorphismus in Verbindungen nicht aus. Gegen Morphotropie der in Rede stehenden Substanzen ist aber Stichhaltiges von Herrn Retgers keineswegs eingewandt[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 43. 1891.

[2]) Nach Herrn Retgers muss allerdings „um morphotropischen Einfluss auszuüben, der chemische Kern immer ziemlich gross und nicht aus einem Atom Metall, sondern aus mehreren, ja sogar ziemlich viel Atomen zusammengesetzt sein", indes hält das ihn selbst nicht ab, zwischen FeS_2 und $FeSAs$ Morphotropie anzunehmen. Mehrere Atome hat hier der Kern FeS, nämlich zwei, aber ziemlich viel sind das nicht.

Fernerhin findet Herr Retgers in meiner Tabelle, in welcher Sb_2O_3 und Sb_2S_3, Bi_2O_3 und Bi_2S_3, As_2O_3 und As_2S_3 verglichen werden, Unterschiede in den Längen der Axen a von 0·18, 0·15 und 0·29, die trotz Umänderung der Axenverhältnisse auftreten, für „doch recht beträchtlich". Es handelt sich hier um Vergleiche bezüglich morphotropischer Verhältnisse, bei denen bekanntlich grössere Unterschiede statthaft sind als bei isomorphen, zumal wenn die Längen der anderen Axen so sehr übereinstimmen, wie bei den erwähnten Körpern, zwischen deren c-Axen die Unterschiede nur 0·008 bezw. 0·079 und 0·019, also noch nicht einmal 0·1 betragen. Herr Retgers hält die erst erwähnten Unterschiede bei den von mir aufgeführten, morphotropen Körpern, wie gesagt, für „recht beträchtlich". Bei seinen eigenen Betrachtungen bezüglich CuS und den Mineralien der Würtzitgruppe, die nach ihm miteinander isomorph sein sollen, sich also recht nahe in den Axenverhältnissen stehen müssten, findet Herr Retgers hingegen Axenverhältnisse, die einen Unterschied von 0·15—0·21 zeigen, nur „etwas abweichend". Ich halte eine solche Beurteilung nicht für unparteiisch.

Eine besondere Kraft zwar nicht in der Beweisführung aber im Ausdruck zeigt Herr Retgers bei der Besprechung der bereits erwähnten, von mir aufgestellten Krystalltypen. Seiner Meinung nach hat die Zusammenstellung der Stoffe zu solchen Typen den Wert wie eine Gruppenteilung nach der Farbe, d. h. solche Vereinigungen ohne Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung haben keinen „Zweck".

Von alters her ist man aber in der Mineralogie anderer Ansicht über die Vereinigung der Krystalle allein nach der Form gewesen, denn was sind die Zusammenfassungen der Krystalle zu Krystallsystemen anders als eine Einteilung nach der Form, nach einem Merkmal, das die meisten Mineralogen doch wohl höher achten als die Farbe. Wenn sich nun weiterhin besonders häufig auffindbare Typen haben unterscheiden lassen, wie es bei den Metallen und ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen der Fall ist, so hat dies, wie es scheint, zwar für Herrn Retgers geringes Interesse, meiner Meinung nach aber doch den Wert, den Thatsachen eben haben.

Ob die von mir aufgestellten Typen wirklich bestehen, bezweifelt Herr Retgers, ob überhaupt solche Typen bestehen, kann nach ihm nur statistisch beantwortet werden. Die von mir angeführten über 100 Beispiele scheinen also Herrn Retgers noch nicht genügend zu sein. Er würde sich aber irren, wenn er diese Beispiele für künstlich herausgesuchte halten sollte. Auch glaube ich, dass wohl nicht viele, gut untersuchte, hierhergehörige Substanzen in meiner Arbeit sich nicht vorfinden werden.

Dass ein reichlich vorhandener regulärer Typus unter den in Rede stehenden Stoffen besteht, ist lange bekannt. Seine Zerlegung nach den Hemiedrien kann erst nach weiter fortgeschrittener Untersuchung der vielfach noch ungenügend bekannten regulären Substanzen erfolgen.

Bezüglich meiner drei hexagonalen Typen sagt Herr Retgers: „Rinne verteilt z. B. seine hexagonalen Körper in drei verschiedene Typen: den Magnesiumtypus $oR:R = 117°$ bis $119°$, den Arsentypus $oR:R = 119\frac{1}{2}°$ bis $123\frac{1}{2}°$, den Quarztypus $oR:R = 127°$ bis $129°$."

Hier gestattet sich Herr Retgers wiederum, mir etwas zuzuschreiben, was nicht von mir geäussert ist. Ich teile nicht nach einem Winkel $oR:R$ ein, sondern in

1. Magnesiumtypus: Substanzen von holoëdrischem Äussern und mit Abmessungen ähnlich denen des Magnesiums. Dazu gehören ferner pseudohexagonale (rhombische) Körper mit ähnlichen Winkeln.

2. Arsentypus: Substanzen von rhomboëdrischem Äussern mit

fast würfelartigem Rhomboëder, welches die Pyramide der Körper des Magnesiumtypus gerade abstumpft.

3. Quarztypus: Substanzen von rhomboëdrischem Äussern mit einem Rhomboëder, welches $P2$ der Glieder des Arsentypus gerade abstumpft.

Die Einteilung geschieht also nicht einseitig nach den Winkeln, wie aus der Besprechung des Herrn Retgers angenommen werden müsste, sondern nach dem Äussern und den Winkeln. Die von Herrn Retgers gegebene Kennzeichnung des Magnesiumtypus durch den Winkel $oR:R$ verdeckt geradezu durch die Benutzung der Rhomboëderbezeichnung meine deutlich ausgesprochene Absicht, dem holoëdrischen Äusseren im Typus Ausdruck zu verleihen. Ich halte eine derartige Besprechung nicht für sachgemäss.

Herr Retgers bemerkt weiter, dass die ersten beiden der drei soeben erwähnten Typen fast ohne Unterbrechung ineinander übergehen, und dass auch die Polkantenwinkel der Rhomboëder der letzten beiden der drei Typen zahlreiche Übergänge aufweisen. Die erste Bemerkung ist in anbetracht des Habitusunterschiedes der beiden Typen grundlos, die zweite unrichtig, denn die Polkantenwinkel des Arsentypus betragen 82°18′ bis 87°40′[1]), die des Quarztypus 92°34′ bis 95°27′. Zwischen beiden ist mithin eine deutliche Lücke von etwa 5°. Dass die drei in Rede stehenden Typen miteinander (und selbst mit dem regulären System) in gewisser krystallographischer Beziehung stehen, geht aus meinen Darstellungen klar hervor, ist aber kein Grund gegen die Aufstellung der Typen. Sollte es angebracht erscheinen, die drei Typen oder doch die letzten beiden zu einem zusammenzufassen und sie nur als Unterabteilungen derselben bestehen zu lassen, so ändert dies am Wesen der Sache nichts.

Herr Retgers schreibt: „Nach meiner Ansicht sind alle die von Rinne nachgewiesenen Formähnlichkeiten, insoweit die Verbindungen weniger als vier Atome enthalten und regulär oder hexagonal krystallisieren, auf das Gesetz der krystallochemischen Einfachheit zurückzuführen, bei den komplizierteren Verbindungen und in den anderen Systemen krystallisierenden herrscht nach meiner Ansicht nur der Zufall", „abgesehen von den einzelnen Fällen, wo echter Isomorphismus herrscht."

Die Erklärung des Herrn Retgers bezüglich der hexagonalen chemisch einfachen Körper ist unzulänglich und erklärt nur das Krystall-

[1]) Bei den meisten Gliedern ist der Winkel 85°—87°. Nur drei gehen unter 85° herunter. Die richtige Anschauung von einem Typus erhält man natürlich nicht durch Betrachtung der Extreme, sondern der Hauptzahl der Beispiele.

system. Nach seinem eigenen Ausdruck wird die Symmetrie von der chemischen Einfachheit beeinflusst[1]). Damit erklärt Herr Retgers aber, wie bereits oben erwähnt, die Übereinstimmung innerhalb des Systems, also die besondere Formentwickelung und Winkelabmessung nicht, auf welche es indes ganz besonders ankommt.

Wollte man die chemische Einfachheit als eine Ursache auch für eine besondere Formausbildung ansehen, so würde man auf diese Weise gleichfalls auf die Aufstellung von Krystalltypen geführt, denn dieselbe Ursache könnte dann nicht eine fortlaufende Reihe von Krystallgestalten, sondern nur bestimmte Typen hervorrufen. Also entweder bedingt die chemische Einfachheit nur das hochsymmetrische System, und dann kann Herr Retgers die Ähnlichkeiten innerhalb dieses Systems mit chemischer Einfachheit nicht erklären, oder aber es ist die chemische Einfachheit die Ursache auch für die Herausbildung bestimmter Typen innerhalb des hexagonalen Systems, und dann muss Herr Retgers die aufgestellten Typen anerkennen, deren Existenz er bezweifelt, oder er muss gebeten werden, bessere aufzufinden. Ich habe die Ansicht, dass unter den chemisch einfach aufgebauten Stoffen, wie Metallen, Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen die von mir aufgestellten Typen der Krystallformen thatsächlich wiederkehren, reguläre, hexagonale (und pseudohexagonale), tetragonale und rhombische (und pseudorhombische), von denen die regulären, hexagonalen und tetragonalen augenscheinlich einen krystallographischen Zusammenhang untereinander erkennen lassen. Vielleicht hängt auch der letzte Typus mit ihnen krystallographisch zusammen. — Alle in meiner Arbeit angeführten Ähnlichkeiten bei Stoffen mit mehr als drei Atomen und bei solchen, die nicht regulär oder hexagonal sind, beruhen nach Herrn Retgers auf „Zufall“ und haben nicht mehr Wert als etwa die Gemeinsamkeit der blauen Farbe bei Berliner Blau, Indigo, Ultramarin, Kupfervitriol, Kobaltsilikat etc. Dass ich im Gegensatz zu Herrn Retgers solche Gemeinsamkeiten der Form höher schätze als die der Farbe, ist bereits erwähnt. Selbst wenn diese

---

[1]) Herr Retgers bemerkt nämlich, „dass die Kleinheit der Atomzahl im Gasmolekül“, d. h. die chemische Einfachheit, „die Form (oder besser die Symmetrie) beeinflusst“.

Eine Beeinflussung der Symmetrie ist nun aber etwas anderes als eine Beeinflussung der Form. Sie geht nicht so weit wie letztere. Beeinflussung der Symmetrie ist nicht etwa ein besserer Ausdruck für Beeinflussung der Form, sondern bedeutet etwas ganz abweichendes. Nach dem obigen citierten Satze des Herrn Retgers nehme ich an, dass er eine Beeinflussung der Symmetrie durch die chemische Einfachheit im Sinne hat.

thatsächlichen grossen Ähnlichkeiten eben nur Thatsachen wären, die durch eine Theorie zur Zeit nicht erklärbar wären, so würde es doch nicht zu billigen sein, dass Herr Retgers dieselben als nutzlose Beschwerungen der Wissenschaft hinstellt. Erst müssen die Thatsachen gesammelt sein, ehe das Erklären beginnen kann.

Beruhen alle die von Herrn Retgers als zufällig gedeuteten Ähnlichkeiten wirklich auf Zufall, so ist der letztere ein merkwürdig häufiger Gast bei Metallen, Oxyden etc. Es ist dann also beispielsweise Zufall, dass der Magnesiumtypus vorhanden ist bei

Beryllium *Be*, hexagonal,	$oP : P = 118°43'20''$;	$\infty P : \infty P = 120°$
Berylliumoxyd *BeO*, hexagonal,	$oP : P = 117°58'30''$;	$\infty P : \infty P = 120°$
Chrysoberyll $BeO\ Al_2O_3$, pseudohexagonal,	$oP : P = 118°\ 5'26''$;	$\infty P : \infty P = 119°46'34''$.

Dass der Chrysoberyll gerade dieselben Abmessungen hat wie *BeO* und *Be* und nicht irgend beliebige andere, dass er durch Zwillingsbildungen auch den Habitus von Gliedern der Magnesiumgruppe aufweist, ist nach Herrn Retgers zufällig, scheint mir aber eine erforschbare Ursache zu haben. Leichter kommt man allerdings mit Zuhilfenahme des Zufalls über solche merkwürdigen Sachen hinweg.

Ebenso scheint es mir kein Zufall, dass auch der Arsentypus der Metalle unter den Oxyden, Sulfiden und Hydroxyden, sowie Halogenverbindungen der Metalle (auch bei mehr als dreiatomigen Verbindungen) wieder auftaucht. Als Beispiele mögen genügen:

As	$a : c = 1 : 1{\cdot}4025$;	$oR : R = 121°41'41''$
Fe_2O_3	$a : c = 1 : 1{\cdot}3656$;	$oR : R = 122°22'56''$
NiS	$a : c = 1 : 1{\cdot}3108$;	$oR : R = 123°27'\ 8''$
$Mn(OH)_2$	$a : c = 1 : 1{\cdot}3999$;	$oR : R = 121°44'30''$
AsJ_3	$a : c = 1 : 1{\cdot}4990$;	$oR : R = 120°\ 1'\ 0''$.

Bemerkenswert ist es, dass der Quarztypus der Oxyde auch vom Zinnober dargestellt wird, zumal ausser der Übereinstimmung im Stammrhomboëder noch die beiden Substanzen gemeinsame, seltene trapezoëdrische Tetartoëdrie auffällt.

SiO_2 (Quarz)	$a : c = 1 : 1{\cdot}0999$;	$oR : R = 128°13'$
HgS (Zinnober)	$a : c = 1 : 1{\cdot}1453$;	$oR : R = 127°\ 5'45''$.

Als nicht zufällig erscheint es mir, dass ferner das tetragonale Zinn unter den tetragonalen Oxyden seinen Vertreter im Hausmannit findet:

Sn	$a : c = 1 : 1{\cdot}1571$;	$oP : P = 121°25'45''$
Mn_3O_4	$a : c = 1 : 1{\cdot}1571$;	$oP : P = 121°25'45''$

(also die gleichen Werte),

dass auch der andere tetragonale Metalltypus (durch das Zinkcalcium dargestellt) nach Form und Winkeln unter den einfachen, abgeleiteten

Verbindungen der Metalle wieder auftaucht, wofür als ein paar Beispiele dienen können

$Zn^{12}Ca$	$a:c = 1:0{\cdot}6531;$	$oP:P = 137°16'20''$
$(TiO_2)_2$	$a:c = 1:0{\cdot}6442;$	$oP:P = 137°39'55''$
$MgFl_2$	$a:c = 1:0{\cdot}6619;$	$oP:P = 136°53'30'',$

und dass selbst der seltene rhombische Typus der Metalle, der des β-Zinns, unter den Oxyden wieder zu erkennen ist, in rhombischer und pseudorhombischer Gestalt, wie z. B.

β-Zinn	$a:b:c = 0{\cdot}3874:1:0{\cdot}3558;$	$oP:P = 135°26'\ 5'';$	$\infty P\breve{\infty}:P = 104°41'\ 3''$
Sb_2O_3	$a:b:c = 0{\cdot}3911:1:0{\cdot}3367;$	$oP:P = 137°14'59'';$	$\infty P\breve{\infty}:P = 104°18'52''$
As_2O_3	$a:b:c = 0{\cdot}4040:1:0{\cdot}3445;$	$oP:P = 139°\ 5'20'';$	$\infty P\breve{\infty}:P = 104°12'.$
		$\beta = 86°\ 2'56''$	

es zeigen, kurzum, dass sämtliche Formen der Metalle in der Reihe der Oxyde etc. ohne jeden Zwang sich wiederum erkennen lassen, das scheint mir kein Zufall zu sein. Es sind Verhältnisse, die zwar schwer zu erklären sein mögen, aber nicht auf Zufall beruhen, zumal nur verhältnismässig wenige der in Rede stehenden, einfach zusammengesetzten Stoffe übrig bleiben, deren Form nicht bereits unter den Metallen bekannt ist. Dieser noch übrige Rest wird vielleicht auch noch seine Vertretung bei den Metallen finden, da man nicht behaupten kann, alle Metallbildungen bereits zu kennen.

Der Zufall spielt selbstverständlich eine Rolle in der Krystallographie, damit sagt mir Herr Retgers nichts neues. Ich kann aber nur die Sätze in meiner Arbeit wiederholen: „Es ist zwar nicht zu verkennen, dass bei dem beschränkten Spielraum, in welchem die Werte der Axenverhältnisse der Krystalle liegen, Annäherungen auch ohne inneren Zusammenhang der Körper vorkommen werden. Eine unbefangene Anschauung wird aber diese Annahme jedenfalls bei den meisten der erörterten Verhältnisse ausschliessen, besonders in Ansehung der Ähnlichkeiten in der Gesamterscheinung vieler der verschiedenen Verbindungen und der fast alleinigen Wiederkehr der nämlichen Formen der Metalle und nicht zahlreicher Zwischenglieder unter den abgeleiteten Substanzen. Offenbar sind die Typen der Metalle, die auch bei den abgeleiteten Verbindungen wiederkehren, und besonders natürlich die häufig repräsentierten Gleichgewichtslagen, solche, zu denen sich die Moleküle leicht zusammenfinden."

Es gilt, den Zufall von dem Gesetzmässigen zu sondern, aber Sprachführungen, wie sie Herr Retgers liebt, helfen dazu nichts. Wenn ich seinen von ihm selbst bereits so genannten „etwas paradoxen Ausdruck": „dass bei krystallo-chemischen Betrachtungen die gar zu grosse

Leichtigkeit eben die Ursache der Schwierigkeit ist" recht verstehe, so wirft mir Herr Retgers hiermit leichte Spekulationen vor. Ich möchte Herrn Retgers ein Mal die von mir ausgeführte doppelte Berechnung von etwa 70 Beispielen (die regulären kommen hierbei nicht in Betracht) und das Studium von etwa 60 Originalabhandlungen zum Zwecke einer Arbeit wünschen, um ihn zu überzeugen, dass dann von einer besonderen Leichtigkeit bei der Gewinnung von Material für Spekulationen nicht die Rede sein kann. Wenn Herr Retgers an anderer Stelle meine Arbeit „wegen der Zahl der angeführten Thatsachen und des sorgfältigen Litteraturnachweises recht verdienstlich" findet, so gleicht das die extreme Art des Herrn Retgers, seine Meinung zu verkünden, nicht aus.

Was nun schliesslich meine von Herrn Retgers als zu leicht befundene Theorie[1]) anlangt, so will ich von vornherein bemerken, dass ich dieselbe mit grosser Reserve mitgeteilt habe, was in der Besprechung des Herrn Retgers nicht hervortritt, vielleicht aber zu berichten angebracht gewesen wäre.

Dass die von Herrn Retgers im Anfang seiner Schrift erwähnte Theorie, welche als die meinige hingestellt wird, es nicht ist, habe ich bereits erwähnt. Es steht von derselben überhaupt nichts in meiner Arbeit. Ich hege vielmehr folgende Meinung über die in Rede stehenden Verhältnisse.

Unter den Metallen finden sich 6 Krystalltypen. Ein bei Oxyden u. s. w. ausserdem noch auftretender Typus fehlt zwar bei ihnen, doch ist derselbe (der Quarztypus) wohl nur eine Abart des Arsentypus, der sich bei Metallen öfter vorfindet. Manche Metalle sind nun in verschiedenen Modifikationen bekannt. Vielleicht kann man vermuten, dass sie alle fähig sind, als Gestalten der verschiedenen Typen zu erscheinen. Von den mit den Metallen in den erwähnten chemischen Verbindungen

[1]) Herr Retgers scheint in der Anmerkung S. 26 seiner Schrift in allerdings mir nicht ganz verständlicher Ausdrucksweise einen Gegensatz zwischen meinen Worten und Thaten hervorheben zu wollen, insofern als er erwähnt, dass ich mich theoretischer Erörterungen zwar hätte entschlagen wollen, aber dennoch solche mache. Einmal stammt das, was Herr Retgers als meine Theorie auffasst, wie gesagt, nicht von mir, und dann darf ich Herrn Retgers wohl bitten, auch in solchen persönlichen Angelegenheiten genau zu citieren. Ich habe nicht gesagt, dass ich mich theoretischer Erörterungen entschlagen möchte, sondern zumeist entschlagen möchte. Auch kleine Worte, wie z. B. nicht, zumeist und ähnliche, die, wie es scheint, beim Citieren leicht fortgelassen werden, haben doch oft einige Bedeutung und werden besser mitcitiert. Der bei mir von Herrn Retgers herausgefundene Gegensatz besteht hiernach nicht.

verknüpften Stoffen kennt man den Schwefel auch im metallischen Zustande.

Es ist nur bemerkenswert, dass der Schwefel, den man als Glied des Arsentypus kennt[1]), mit den Metallen Verbindungen giebt, welche wiederum den Krystalltypen angehören, die man bei den Metallen vorfindet, so dass man also bei den beiden Komponenten (Metall und Schwefel) wie beim Produkt der chemischen Vereinigung (dem Sulfid ZnS)[2]) die Zugehörigkeit zu einem der aufgestellten Typen nachweisen kann.

Es lässt sich für den Unbefangenen schwer der Gedanke unterdrücken, dass die Formähnlichkeit der Komponenten in solchen Fällen eine Ursache war für die Formbeziehung des Produktes zu seinen Bestandteilen, und diesen Gedanken habe ich dann auch in Form einer Vermutung ausgesprochen. Dass dieselbe nur an einzelnen Punkten durch Thatsachen gestützt ist, habe ich ausdrücklich betont. Als Vermutung halte ich diesen Gedanken auch jetzt noch aufrecht, zumal solche Verhältnisse nicht vereinzelt dastehen. Dass Komponenten und ihr chemisches Produkt krystallographisch ähnlichen Typus haben, erkennt man an manchen Doppelsalzen, so am Dolomit oder Diopsid, vielleicht auch an Doppelverbindungen wie dem Zirkon.

Schliesslich habe ich die „isomorphen Mischungen“ zum Vergleich herangezogen. Sie sind das beste Beispiel dafür, dass ein Produkt krystallographische Beziehungen zu den Komponenten hat. Man denkt sich häufig bei den durch „isomorphe Mischung“ entstandenen Krystallen die Komponenten nicht in irgendwelcher molekularer Verknüpfung, sondern als mechanisches Gemisch. Ich neige mich mit anderen der Ansicht zu, dass auch bei „isomorphen Mischungen“ eine wenn auch lose molekulare Verknüpfung der Komponenten besteht. Bewiesen ist weder die eine noch die andere Ansicht. Die molekulare (chemische) Verknüpfung der Stoffe ist eine sehr verschieden feste, die der isomorph

---

[1]) Herr Retgers hält es für willkürlich, diesen seltenen Schwefel zu der obigen Spekulation heranzuziehen. Da er aber doch nun einmal existiert, sehe ich indes nicht ein, weshalb man ihn unberücksichtigt lassen soll, zumal er in verschiedener Hinsicht von hohem Interesse ist. Statt diesen rhomboëdrischen Schwefel nicht zu beachten, wäre sein ausgedehnteres Studium wünschenswert, besonders das weiterer krystallographischer Kombinationen, da man bislang nur $^1/_4 R$ gemessen hat.

[2]) Herr Retgers wirft mir ferner als willkürlich vor, den seltenen Würtzit (das hexagonale ZnS) anstatt der häufigen Zinkblende (des regulären ZnS) herangezogen zu haben. Dieser Vorwurf ist mir unverständlich. Wenn ich hexagonale Substanzen vergleichen will, kann Herr Retgers mir doch unmöglich zumuten, reguläre zu nehmen.

vereinigten Substanzen würde zu den losen zu rechnen sein, ähnlich wie z. B. manche Krystallwasserteilchen sehr lose sitzen. Bei solch schwachen molekularen Verknüpfungen können wie beim Krystallwasser sehr verschiedene Verhältniszahlen der Komponenten zu einander vorkommen, so dass selbst fast kontinuierlich erscheinende Übergänge der Extreme ineinander nicht ausgeschlossen erscheinen. Auch hierin bietet das Krystallwasser zuweilen etwas ähnliches dar. Entzieht man z. B. einem sehr kleinen Heulanditblättchen durch gleichmässiges, allmähliches Erhitzen einen Teil seines Krystallwassers, so gehen die sechs Moleküle H_2O durchaus nicht ruckweise in Absätzen fort, wenigstens vollzieht sich in jedem kleinen Bezirk eine anscheinend kontinuierlich verlaufende Veränderung, die sich in den optischen Eigenschaften, die mit dem H_2O-Gehalt veränderlich sind, zu erkennen giebt. Bei 150° sind schon zwei Moleküle H_2O fort. Dann macht die Molekularstruktur in der erreichten, rhombischen Gleichgewichtslage Halt. Vorher hat sich der Wassergehalt anscheinend ganz allmählich von 6 auf 4 Moleleküle H_2O in jedem kleinsten Bezirk verringert, so dass sehr verschiedene molekulare Verknüpfungen in dem Mineral stattgehabt haben müssen. Es werden diese Verhältnisse in chemischer Hinsicht noch weiter verfolgt werden. Dass es angebracht ist, Mischungen und chemische Verbindungen theoretisch scharf auseinander zu halten, ist nicht zu bestreiten. Es fragt sich nur, ob das, was man als isomorphe Mischungen bezeichnet, nicht dennoch eine molekulare Verknüpfung besitzt.

Eine Vermutung in dieser Hinsicht auszusprechen, kann ich nicht für unerlaubt und für so erstaunlich halten, dass eine der Art unruhige Sprache des Herrn Retgers am Platze erscheint, zumal gerade Herr Retgers zuweilen, wie den Lesern dieser Zeitschrift ja bekannt ist, mit einer überraschenden Sicherheit selbst von Sachen spricht, von denen man nichts weiss. Dass Herr Retgers dafür andere so oft ermahnt, vorsichtig im Denken zu sein, ist eine bemerkenswerte zweite Seite seiner Sprachführung.

Ich gehe indes auf diese und ähnliche Verhältnisse in der Retgersschen Besprechung nicht näher ein[1]) und begnüge mich, mit dem Ver-

[1]) Ich will den Lesern dieser Zeitschrift jedoch nicht vorenthalten, dass manche solcher Eigentümlichkeiten in der Retgersschen Besprechung etwas Ergötzliches bergen, so z. B. wenn Herr Retgers im Übereifer feststellt, das im Gegensatz zu meiner von ihm besprochenen Abhandlung, in der das Wort Morphotropie nicht vorkomme, es „oft" in einer meiner früheren Arbeiten gebraucht sei. Man muss solche Behauptungen des Herrn Retgers in anbetracht seiner anscheinend gern

merk, dass seine Besprechung eine unsachgemässe war, den Lesern dieser Zeitschrift ein durchaus falsches Bild von dem Inhalt meiner Arbeit gab, und dass seine Erklärungen für die von mir erörterten Verhältnisse unzureichend sind.

---

ins Extrem fallenden Sprachweise nicht so genau nehmen. In dem Text dieser Arbeit kommt nämlich nur einmal das Wort Morphotropie und einmal der Ausdruck morphotropische Verhältnisse vor.

Mineralogisch-geolog. Institut der Technischen Hochschule zu Hannover,
25. Juni 1894.

Das Umwandlungselement und eine neue Art seiner Anwendung.

Von

Ernst Cohen und **Georg Bredig.**

(Mit 2 Textfiguren.)

Einleitung.

Vor kurzer Zeit hat der eine[1]) von uns gezeigt, dass bei der Umwandlungstemperatur kondensierter Systeme die Lösungen der Systeme, welche sich ineinander umwandeln können, gegen einander die Potentialdifferenz Null haben[2]). Es ist so eine Methode gegeben, um Umwandlungstemperaturen auf elektrischem Wege zu bestimmen. Man hat nur den Konzentrationsstrom zwischen gesättigten Lösungen der stabilen und der metastabilen Modifikation bei verschiedenen Temperaturen zu messen, um so die obige Umwandlungstemperatur zu finden, bei welcher der Strom seine Richtung wechselt, d. h. die elektromotorische Kraft zwischen beiden Lösungen in Gegenwart ihrer festen Phasen gleich Null wird. Indessen ist, wie damals bereits erwähnt wurde, die Anwendbarkeit dieser Methode dadurch beschränkt, dass es sehr oft nicht möglich ist, bei derselben Temperatur wie das stabile System (namentlich wenn diese von der Umwandlungstemperatur weit entfernt ist) das metastabile[3]) System längere Zeit hindurch zu erhalten. So bedarf es zum Beispiel schon besonderer Vorkehrungen, das Anhydrid des Glaubersalzes in seiner gesättigten Lösung mehrere Grade unterhalb 32°6 zu unterkühlen, ohne dass es in das stabilere Hydrat $Na_2SO_4.10\,aq$ übergeht. Die beiden Modifikationen des bekannten Doppelsalzes Quecksilberjodid-Kupferjodür[4]) sind aus demselben Grunde nebeneinander auch nur bei der Umwandlungstemperatur erhältlich. — Es ist uns beiden

[1]) Cohen, Diese Zeitschr. **14,** 53.

[2]) Völlig analog hierzu ist die von Lash Miller konstatierte Thatsache, dass bei der Schmelztemperatur die Potentialdifferenz zwischen flüssigem und festem Metall gleich Null wird. Diese Zeitschr. **10,** 459.

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 517.

[4]) Vergl. Cohen, Diese Zeitschr. **14,** 79.

nunmehr aber eine Versuchsanordnung gelungen, welche die Bestimmung der Umwandlungstemperatur im Umwandlungselement gestattet, auch ohne die Gegenwart der metastabilen Phase. Man braucht nämlich nur die eine Seite der Kette, welche in den früheren Versuchen die gesättigte Lösung der metastabilen Phase enthielt, durch eine verdünnte, nicht gesättigte Normallösung des betr. Salzes zu ersetzen, die ja bei allen Temperaturen (abgesehen von der minimalen Wärmeausdehnung) konstante Zusammensetzung behält.

Das Umwandlungselement ohne metastabile Phase.

Man denke sich also folgende Kette:

Umkehrbare Elektrode	Normallösung eines Salzes S ohne die feste Phase des Salzes S	Gesättigte Lösung desselben Salzes S in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes S	Umkehrbare Elektrode

Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist bekanntlich[1]) eine Funktion der Löslichkeit der stabilen festen Phase des Salzes S. Folglich wird auch der Temperaturkoëffizient der elektromotorischen Kraft eine Funktion des Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit sein. Der letztere erleidet aber bekanntlich[2]) bei der Umwandlungstemperatur eine plötzliche Änderung (nicht aber Löslichkeit und elektromotorische Kraft selbst), daher muss auch der Temperaturkoëffizient der obigen elektromotorischen Kraft bei der Umwandlungstemperatur eine plötzliche Änderung erfahren. Stellt man also die elektromotorische Kraft obiger Kette als Funktion der Temperatur in einer Kurve dar, so muss die Kurve bei der Umwandlungstemperatur einen „Knick" zeigen (wie die Dampfdruckkurve und die Löslichkeitskurve). Man hat also nur die elektromotorische Kraft dieser Kette oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur als Funktion der Temperatur graphisch aufzutragen und den Schnittpunkt beider Kurventeile zu bestimmen, welcher mit der gesuchten Umwandlungstemperatur zusammenfällt[3]).

[1]) Natürlich ist für alle diese Betrachtungen Voraussetzung, dass mit dem Stromdurchgang Abscheidung oder Auflösung des festen Bodenkörpers S in reversibler Weise verbunden ist. Vergl. Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 868.

[2]) Hierher gehört auch als Spezialfall der Schmelzpunkt. Vergl. J. Walker, Diese Zeitschr. **5**, 193; Lash Miller, ibid. **10**, 459.

[3]) Im Grunde ist also unsere Methode nichts anderes als eine Löslichkeitsbestimmung mittels elektromotorischer Kräfte nach Nernst-Ostwald, die hier wohl nicht selten den analytischen Methoden vorzuziehen sein wird.

Unmittelbar ergiebt sich dasselbe Resultat, wie auch bereits Ostwald[1]) speziell für die Schmelzwärme der Metalle gezeigt hat (Lehrbuch II, 869), aus der bekannten Gleichung von Helmholtz und Gibbs:

$$E_0 = \varrho_1 + T_0 \frac{dE_1}{dT}, \tag{1}$$

worin bedeutet: E_0 die elektromotorische Kraft der obigen Kette bei der absoluten Umwandlungstemperatur T_0, wenn nur die oberhalb T_0 beständige Modifikation des Bodenkörpers S als feste Phase in der gesättigten Lösung zugegen ist. ϱ_1 bedeute die „chemische Energie" der Kette, also hier die Lösungswärme dieser oberhalb T_0 stabilen Modifikation, bezogen auf Mengen, welche sich bei der Temperatur T_0 beim Durchgange der Elektrizitätsmenge 1 in dem Elemente auflösen.

Ebenso gilt für dieselbe die Kette, wenn nur die unterhalb T_0 beständige Modifikation des Körpers S anwesend ist, bei T_0 die Gleichung:

$$E_0 = \varrho_2 + T_0 \frac{dE_2}{dT} \tag{1a}$$

wobei ϱ_2 und $\frac{dE_2}{dT}$ sich auf die unterhalb T_0 beständige Modifikation des Körpers S beziehen. Aus Gleichung (1) und (1a) erhält man:

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{T_0}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als die Verallgemeinerung des von Ostwald und Lash Miller behandelten Spezialfalls (Lehrb. II, 869). Die Grösse $\left(\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT}\right)$ ist das Mass für den Knick in der Temperaturkurve unserer Kette und $\varrho_2 - \varrho_1$ ist nichts anderes als die Wärmetönung, welche die eine Modifikation des Bodenkörpers beim Übergang in die andere Modifikation entwickelt, bezogen auf die beim Stromdurchgang abgeschiedenen oder gelösten Mengen. Der Knick wird also um so deutlicher sein, je grösser diese Umwandlungswärme (Schmelzwärme, Hydratisierungswärme, Reaktionswärme), und je niedriger die Umwandlungstemperatur ist. Dagegen soll die Konzentration der nicht gesättigten Lösung auf der einen Seite des Elements keinen Einfluss[2]) auf den Knick ausüben und nur die absolute Grösse von E_0 bestimmen.

[1]) Es sei übrigens erwähnt, dass Ostwald bereits auch die Lösungswärme des Chlorsilbers durch obige Fundamentalgleichung in Beziehung zur elektromotorischen Kraft und dem Temperaturkoëffizienten einer umkehrbaren Kette gebracht hat. Lehrbuch (2. Aufl.) II, 963; diese Ztschr. **11**, 512. Vgl. van't Hoff, Etudes 202 ff.; Svenska Vet. Ak. Handl. **21**, Nr. 17, S. 50; Nernst, Theoret. Chemie 561.

[2]) Bei den folgenden Glaubersalzketten ist indessen ein solcher geringer Einfluss nicht zu verkennen, was aber bei einer geringen Veränderlichkeit der oben

Der Apparat.

Die experimentelle Form des Umwandlungselementes glauben wir neuerdings verbessert zu haben, indem vor allem für sichere Sättigung der Lösung in Bezug auf die feste Phase gesorgt wurde. Zu diesem Zwecke mussten die Lösungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden beständig gerührt werden, da sich sonst sehr leicht ungenügend gesättigte oder übersättigte Lösungen bilden[1]). Das Umwandlungselement hat daher jetzt folgende Form erhalten, die sich vorzüglich bewährt hat.

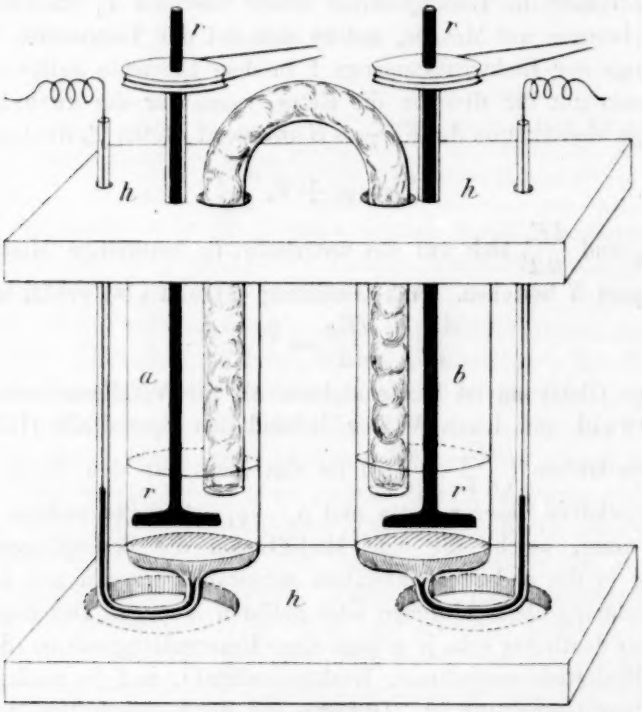


Fig. 1.

als konstant angenommenen Grösse ϱ (die ja eine Funktion der Überführung, Lösungswärme etc. ist) bei so starken Konzentrationsunterschieden nicht wunder nimmt.

[1]) Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen steht wohl auch die praktisch wichtige Trägheit der Temperatureinstellung des Clark-Elementes (vergl. Ostwald, Handbuch 232), da dieses die feste Phase $ZnSO_4.7aq$ enthält. Auch dürfte bei der Umwandlungstemperatur dieses Salzes (38—40°) das Clark-Element seinen Temperaturkoëffizienten ändern und seine Anwendung oberhalb dieser Temperatur wegen der von Mulder beobachteten Zersetzungen bedenklich sein. Vgl. Cohen, Diese Zeitschr. **14**, 55.

Auf den Boden von zwei mit Kapillaren versehenen Röhren (*a* u. *b*) von ungefähr 10 cm Höhe und 3·5 cm Weite wurde Quecksilber gebracht und mit Merkurosulfat überschüttet, so dass zwei umkehrbare Elektroden für Sulfate entstanden. Über das Quecksilber in Röhre *a* wurde eine Natriumsulfatlösung von bekanntem Gehalt ungefähr 4—5 cm hoch geschichtet, während in Röhre *b* ein Brei aus fein zerriebenen Glaubersalzkrystallen ($Na_2SO_4 . 10\,aq$) und derselben Lösung auf das Quecksilber gebracht wurde. Die leitende Verbindung zwischen beiden Flüssigkeiten wurde durch ein ∩-Rohr von ungefähr 1 cm Weite hergestellt, in welchem sich mit der Sulfatlösung befeuchtete Watte befand. Dieses Verbindungsrohr hat einen relativ geringen Leitungswiderstand, was für die Empfindlichkeit unserer Methode wichtig ist. Unmittelbar über dem Quecksilberniveau rotierte, von einer Turbine bewegt, in jedem der Rohre *a* und *b* je ein ⊥-förmiger Rührer *r* aus Glas um seine vertikale Axe, so dass Krystallbrei und Lösung dicht an den Elektroden in beständiger Bewegung blieben[1]). Der ganze Apparat war in einem zerlegbaren Holzgestell befestigt, mit welchem er in den Thermostaten gesenkt wurde.

Man erreicht so zumeist bei Glaubersalz das Sättigungsgleichgewicht und damit eine vortreffliche Konstanz der elektromotorischen Kraft bei konstanter Temperatur in 1—2 Stunden. Die elektromotorische Kraft wurde nach der bekannten Kompensationsmethode von Poggendorff-Du Bois-Reymond gemessen, und zwar konnte an dem benutzten Spiegelgalvanometer mit Einschaltung des Umwandlungselementes noch ein Potentialunterschied von weniger als $\frac{1}{2000}$ Volt bemerkt werden. So konnte man die elektromotorische Kraft bei 6 verschiedenen Temperaturen an einem Tage bestimmen, indem man stets von der niederen zur höheren Temperatur aufstieg[2]). Die verschiedenen

[1]) Nach den von früheren Autoren gemachten Erfahrungen sollen allerdings Quecksilberelektroden sehr empfindlich gegen Erschütterungen sein; wir haben uns aber überzeugt, dass wir beim Rühren die konstantesten Resultate erhielten unabhängig von der überhaupt nicht grossen Rotationsgeschwindigkeit der Rührer, wenn man nur genügend grosse Quecksilberoberflächen (in unserem Falle ungefähr je 10—15 cm^2) und einen genügenden Überschuss von Merkurosulfat anwendet. Auch bei völliger Arretierung der Rührer ändert sich die elektromotorische Kraft nur sehr wenig, zumeist nur wenig über die Fehlergrenzen hinaus. Ist dagegen das angewandte Präparat nicht völlig neutral, so treten allerdings oft erhebliche Differenzen beim Arretieren der Rührer ein, aber auch dann scheint man noch beim Rühren die konstanteren Zahlen zu erhalten (Polarisation).

[2]) Die Ansicht, dass man ein Löslichkeitsgleichgewicht bei absteigender Temperatur rascher erreicht, als bei ansteigender, erscheint nach unseren Erfahrungen oft durchaus irrig. Hiermit in Übereinstimmung vergl. Paul, Diese Ztschr. **14**, 112.

von einander unabhängigen Versuche (α und β) mit stets neu zusammengesetzten Elementen differieren auch zumeist nur um weniger als 2—3% der zu messenden elektromotorischen Kraft, also um Bruchteile eines Millivolts. Als Normalelement diente ein wiederholt geaichtes Gouy-Element, als Arbeitselement ein Leclanché-Element.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur im Umwandlungselemente ohne metastabile Phase.

Die elektromotorische Kraft E in Millivolts einer (in Bezug auf den bei der Temperatur t^0 stabilen Bodenkörper) gesättigten Na_2SO_4-Lösung ergab sich bei den Temperaturen t^0 in üblicher Zählung:

in Kette I: gegen eine 1-normale Na_2SO_4-Lösung:

in Versuch α	t =	20°2	25°4	30°3	35°0	40°0	45°1
	E =	7·2	11·2	16·7	22·2	22·4	22·9 Millivolts
in Versuch β	t =	20°1	25°4	30°1	34°9	40°0	45°0
	E =	7·2	11·2	16·8	22·2	22·5	23·2 Millivolts
im Mittel	t =	20°1	25°4	30°2	35°0	40°0	45°0
	E =	7·2	11·2	16·8	22·2	22·5	23·1 Millivolts

aus $E_2 = 12{\cdot}8 - 1{\cdot}097t + 0{\cdot}0407t^2$ und $E_1 = 28{\cdot}50 - 0{\cdot}39t + 0{\cdot}006t^2$

folgt $t_0 = 33°8$ und

$$\frac{dE_2}{dT} = +1{\cdot}6; \quad \frac{dE_1}{dT} = +0{\cdot}0; \quad \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = +1{\cdot}6 \text{ Millivolt bei } 32°6.$$

in Kette II: gegen eine ½-normale Na_2SO_4-Lösung:

in Versuch α	t =	20°1	25°3	30°2	35°2	40°0	45°1
	E =	14·5	19·0	24·3	28·3	28·9	28·7 Millivolts
in Versuch β	t =	20°1	25°1	30°0	35°1	40°0	45°0
	E =	14·1	18·4	23·9	28·1	28·2	28·6 Millivolts
im Mittel	t =	20°1	25°2	30°1	35°1	40°0	45°0
	E =	14·3	18·7	24·1	28·2	28·6	28·7 Millivolts

aus $E_2 = 10{\cdot}12 - 0{\cdot}297t + 0{\cdot}0253t^2$ und $E_1 = 16{\cdot}63 + 0{\cdot}548t - 0{\cdot}00622t^2$

folgt $t_0 = 33°0$ und

$$\frac{dE_2}{dT} = +1{\cdot}35; \quad \frac{dE_1}{dT} = +0{\cdot}14; \quad \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = +1{\cdot}2 \text{ Millivolt bei } 32°6.$$

in Kette III: gegen eine ¼-normale Na_2SO_4-Lösung:

in Versuch α	t =	20°3	25°1	30°1	35°1	40°2	45°1
	E =	21·1	25·6	31·4	35·3	36·6	37·0 Millivolts
in Versuch β	t =	20°0	25°1	30°0	35°0	40°0	45°0
	E =	21·1	25·7	31·4	36·0	36·8	37·1 Millivolts
im Mittel	t =	20°1	25°1	30°0	35°0	40°1	45°0
	E =	21·1	25·7	31·4	35·8	36·7	37·1 Millivolts

aus $E_2 = 15{\cdot}00 - 0{\cdot}190t + 0{\cdot}0245t^2$ und $E_1 = 16{\cdot}32 + 0{\cdot}889t - 0{\cdot}0095t^2$

folgt $t_0 = 32°9$ und

$$\frac{dE_2}{dT} = +1{\cdot}4; \quad \frac{dE_1}{dT} = +0{\cdot}3; \quad \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = +1{\cdot}1 \text{ Millivolt bei } 32°6.$$

In nebenstehender Kurvenskizze Fig. 2 sind die obigen Versuche dargestellt mit E als Ordinaten in Millivolts und mit den Temperaturen als Abscissen. Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass jede von den

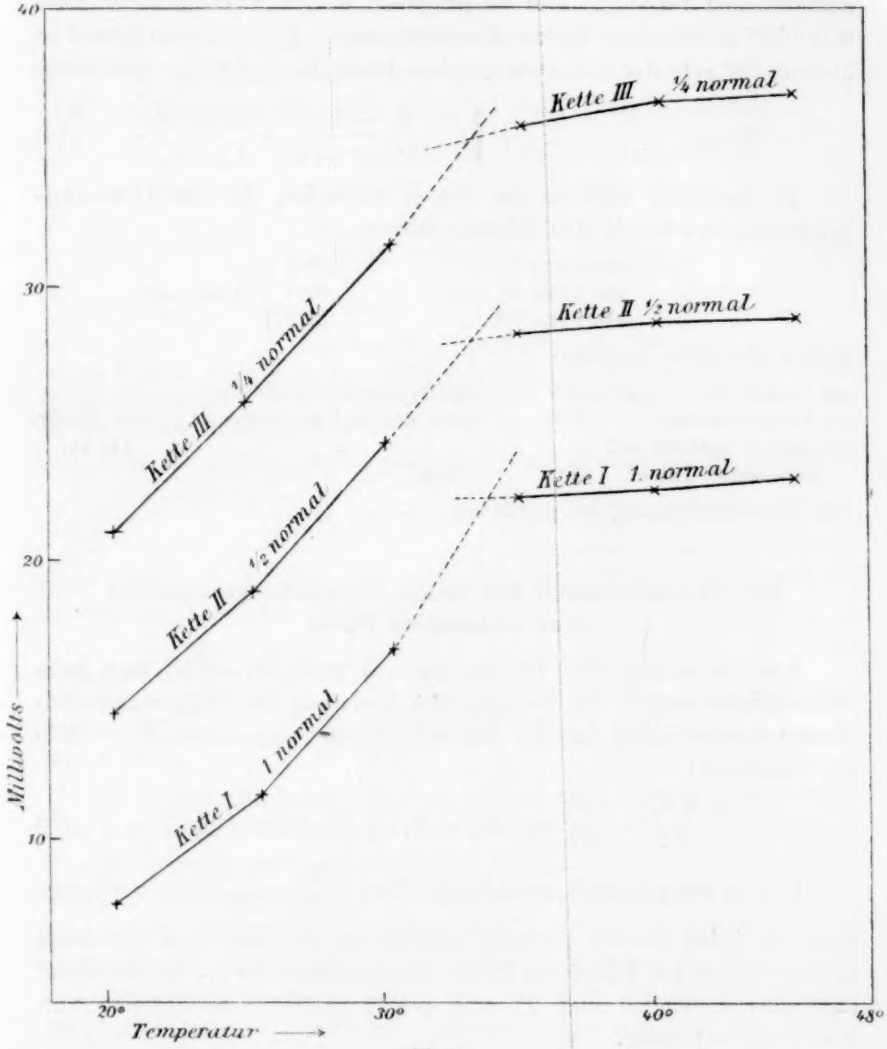


Fig. 2.

drei Kurven in zwei durch einen „Knick" getrennte Teile zerfällt. Der eine Teil liegt ungefähr zwischen 20° und 30°, der andere zwischen 35° und 45°. Jeden dieser Teile haben wir in obiger Tabelle durch eine Inter-

polationsgleichung von der Form:

$$E_1 = A_1 + B_1 t + C_1 t^2 \text{ für die Temperaturen } 35^0 \text{ bis } 45^0 \quad (3)$$

und $E_2 = A_2 + B_2 t + C_2 t^2$ für die Temperaturen 20^0 bis 30^0 (3a)

auszudrücken versucht. Der Schnittpunkt beider Kurventeile ist nach Seite 536 die gesuchte Umwandlungstemperatur $T_0 - 273^0 = t_0$ und ist alsdann für jede der 3 Kurven gegeben durch die zugehörige Gleichung:

$$t_0 = -\frac{B_2 - B_1}{2(C_2 - C_1)} + \sqrt{\left[\frac{B_2 - B_1}{2(C_2 - C_1)}\right]^2 + \frac{A_1 - A_2}{C_2 - C_1}}. \quad (4)$$

Es berechnet sich so aus obigen Versuchen für die Umwandlungstemperatur t_0 des Glaubersalzes:

aus Kette I	$33^0 8$	Mittel $33^0 2$,
aus Kette II	$33^0 0$	
aus Kette III	$32^0 9$	

andere Methoden ergaben:

aus Löslichkeit	$32^0 6 - 33^0$	Mulder-Loewel-Gay-Lussac	Diese Ztschr. **14**, 71.
aus Dampfspannung	$32^0 6$	van't Hoff und van Deventer	
Elektrische Methode mit metastabiler Phase	$32^0 8$	Cohen	

Die Übereinstimmung ist genügend.

Zur Thermodynamik des neuen Umwandlungselementes ohne metastabile Phase.

Aus den empirischen Gleichungen (3) und (3a) erhält man beim Differenzieren nach t für die plötzliche Änderung des Temperaturkoëffizienten unserer Kette bei der Umwandlungstemperatur $t_0 = 32^0 6$ die Beziehung:

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = (B_2 - B_1) + 2t_0(C_2 - C_1) \quad (5)$$

Den so experimentell gefundenen Wert $\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT}$ können wir nunmehr für jeden unserer Versuche vergleichen mit dem nach Gleichung (2) theoretisch aus bekannten Daten berechenbaren Werte. In Gleichung (2) bedeutet nämlich auch $T_0 = t_0 + 273 = 305^0 6$ die absolute Umwandlungstemperatur.

Nach einer einfachen Überlegung (vergl. Diese Zeitschr. **14**, 90—91) ist ferner bei der Umwandlungstemperatur für Glaubersalz:

$$\varrho_1 = \frac{n \cdot b_0}{2(b_0 - 10)} \cdot W_1 \quad (6a)$$

und $$\varrho_2 = \frac{n \cdot b_0}{2\,(b_0 - 10)} \cdot W_2 \qquad (6^b)$$

worin n die Überführungszahl des Natriums im Natriumsulfat,

b_0 die Anzahl g-Molekeln Wasser bedeutet, welche sich bei der Umwandlungstemperatur T_0 neben einer g-Molekel Na_2SO_4 in der bei T_0 gesättigten Lösung befinden, und worin ferner

W_1 die Lösungswärme von 1 g-Molekül $Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$ oberhalb T_0

W_2 „ „ „ „ „ „ unterhalb T_0 ist.

Aus Gleichung (2) nebst (6a) und (6b) ergiebt sich:

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = \frac{(W_2 - W_1)}{T_0} \cdot \frac{n \cdot b_0}{2\,(b_0 - 10)} \qquad (2^a)$$

Aus den bekannten Daten

für die Überführung $n = 0{\cdot}36$ bei 9° nach Hittorf: Pogg. Ann. **106,** 377,
für die Schmelzwärme $W_2 - W_1 = 16509$ cal. nach Cohen: Diese Zeitschr. **14, 86,**
für die Löslichkeit $b_0 = 15{\cdot}6$ nach Loewel: Ann. Chim. Phys. 3. Ser. **49,**
für die Umwandlungstemperatur $T_0 = 305°6$

berechnet[1]) sich thermodynamisch nach Gleichung (2a) annähernd

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = + 1{\cdot}2 \text{ Millivolt.}$$

Experimentell fanden wir nach der empirischen Gleichung (5) aus unseren Versuchen (Seite 540)

bei Kette I: $\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = + 1{\cdot}6$
„ „ II: $= + 1{\cdot}2$
„ „ III: $= + 1{\cdot}1$

im Mittel: $\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = + 1{\cdot}3$ Millivolt.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch könnte wahrscheinlich noch erhöht werden, wenn man noch die Veränderlichkeit der Überführungszahl und des isotonischen Koëffizienten (resp. der Lösungswärmen) mit Temperatur und Konzentration in Rechnung setzen könnte. Eine solche Veränderlichkeit (bis ca. 20 %) existiert in der That in geringem Masse, wie wir uns durch besondere Versuche an einigen Konzentrationsketten überzeugt haben und wie auch die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen[2]) andeuten. Indessen haben wir diese komplizierte Korrektion aus verschiedenen Gründen unterlassen.

---

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 827.

[2]) Vergl. Bredig, Diese Zeitschr. **13,** 191, woraus schon bei 25° sich $n = 0{\cdot}40$ ergiebt.

Sehr interessant gestaltet sich die Kombination der Gleichung (1) von Helmholtz und Gibbs sowie der Nernst-Ostwaldschen Theorie der Voltaschen Kette mit der bekannten Gleichung von van't Hoff und Le Chatelier (für den Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Löslichkeit) in ihrer Anwendung auf das Umwandlungselement[1]). Doch ist es uns bisher noch nicht gelungen, die Löslichkeitskurve des Glaubersalzes nach der letztgenannten Gleichung befriedigend darzustellen, was wohl an den grossen Konzentrationen und den komplizierten Dissociationsverhältnissen der gesättigten Glaubersalzlösungen liegen dürfte. Auch ist bekanntlich die beobachtete „integrale" Lösungswärme oft von der thermodynamisch in Rechnung zu setzenden verschieden[2]). Es wären daher diese interessanten thermodynamischen Beziehungen unseres Elementes an einem anderen binären und schwerer löslichen Salze zu studieren.

Zur Thermodynamik des Umwandlungselementes mit stabiler und metastabiler Phase.

Bei den früheren Versuchen des einen von uns war bei ungefähr 28^0—33^0 der Temperaturkoëffizient $\frac{dE}{dT}$ eines Glaubersalzelementes von dem Schema

Umkehrbare Elektrode	Lösung gesättigt in Bezug auf den stabilen Bodenkörper $Na_2SO_4.10aq$	Lösung gesättigt in Bezug auf den **metastabilen** Bodenkörper Na_2SO_4	Umkehrbare Elektrode

studiert worden. Dabei hatte sich eine ungeheure Differenz zwischen den experimentell gefundenen und thermodynamisch berechneten Werten von $\frac{dE}{dT}$ ergeben[3]). Inzwischen haben wir aber bei den Vorversuchen zu den vorangehenden Kapiteln eine äusserst erhebliche Fehlerquelle entdeckt, die wohl geeignet ist, die frühere auffallende Diskrepanz von Beobachtung und Rechnung zu erklären, die aber nicht nur bei den voranstehenden Messungen vermieden wurde, sondern vielmehr nun auch bei Wiederholung jenes älteren Versuches des einen von uns entfernt werden konnte.

Zwei verschiedene im Laboratorium als „purissimum" von auswärts

[1]) Vergl. Nernst, Theoret. Chemie 561; van't Hoff, Etudes 202; Svensk. Vet. Ak. **21**; Ostwald, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 858. 963.

[2]) Vergl. van Deventer und van de Stadt, Diese Zeitschr. **9**, 43.

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 91.

erhaltene Präparate ergaben nämlich bei den Vorversuchen bis zu 600 % schwankende Werte auch bei Anwendung desselben Präparats. Bei näherer Untersuchung stellte sich aber heraus, dass das eine davon auf Phenolphtaleïn spurenweise alkalisch, das andere auf Methylorange etwas sauer reagierte. Diese geringen Verunreinigungen können aber bekanntlich die kleinen und daher ohnehin subtil zu messenden Werte der elektromotorischen Kraft ganz enorm beeinflussen. Nunmehr wurde für völlige Neutralisierung des Präparats in folgender Weise Sorge getragen: das alkalisch reagierende Glaubersalzpräparat wurde in Wasser gelöst und bis zum Farbenumschlag mit Methylorange durch sehr verdünnte Schwefelsäure neutralisiert. Alsdann wurde die Lösung noch zur Beseitigung des minimalen Säureüberschusses mit einigen Grammen Merkurooxyd aufgekocht, filtriert und umkrystallisiert. Das so erhaltene Präparat $Na_2SO_4 . 10\,aq$ reagierte völlig neutral auf Methylorange und Phenolphtaleïn und ergab sowohl in den vorstehenden Versuchen wie bei den nachfolgenden Messungen sehr konstante Zahlen.

Da sich ferner die Rührvorrichtung im voranstehenden Abschnitte so gut bewährt hatte, wurde jener ältere Versuch nunmehr auch in dem neuen Apparate (Fig. 1) vorgenommen: In dem einen Rohre *a*, welches in den voranstehenden Messungen die Normallösungen enthalten hatte, musste nunmehr eine gesättigte Lösung des metastabilen Anhydrides Na_2SO_4 stundenlang unter Rühren erhalten werden, ohne dass eine Umwandlung in das stabilere Hydrat eintrat (wodurch ja beide Seiten der Kette identisch geworden wären). Die Röhre *a* wurde daher mit einem spiralförmigen Schlangenrohr aus Blei umgeben und dieses mit Wasserdampf geheizt, so dass während der Füllung des Elementes bis zum Verschluss desselben das Rohr *a* und sein Inhalt ungefähr die Temperatur von 60° besass, also eine Hydratbildung ausgeschlossen war. Das mit Hydrat gefüllte Rohr *b* dagegen war mittels eines Asbestschirmes gegen die Erwärmung durch das Dampfrohr geschützt. Auf diese Weise war nach Verschluss des Elementes auf der einen Seite (b) ein Krystallbrei des unterhalb 33° stabilen Hydrates $Na_2SO_4 . 10\,aq$ und auf der andern Seite (a) eine Mischung des unter 33° metastabilen Anhydrides Na_2SO_4 mit seiner gesättigten Lösung vorhanden. Nunmehr wurde die Dampfheizung unterbrochen, der Apparat in den Thermostaten gebracht, und so konnte die elektromotorische Kraft der beiden Lösungssysteme gegeneinander stundenlang bei konstanter Temperatur unter Rühren gemessen werden, ohne dass das metastabile Anhydrid sich unterhalb der Umwandlungstemperatur hydratisierte. Wir erhielten so folgende Messungen:

Elektromotorische Kraft eines Umwandlungselementes[1]) aus $Na_2SO_4 . 10\,aq$ gegen Na_2SO_4-Anhydrid in gesättigten Lösungen bei den Temperaturen t:

Versuch α	t =	28°1	30°2	32°7
	E =	5·3	2·9	— 0·6 Millivolts
Versuch β	t =	28°2	30°2	32°6
	E =	5·0	2·9	— 0·3 Millivolts
Mittel:	t =	28°2	30°2	32°7
	E =	5·2	2·9	— 0·5 Millivolts

Aus $E = -2{\cdot}05 + 1{\cdot}571\,t - 0{\cdot}0466\,t^2$ interpoliert sich für die Umwandlungstemperatur T_0 der Wert $\frac{dE}{dT} = -1{\cdot}5$ Millivolt.

Thermodynamisch berechnet sich (nach Gleichung (7) weiter unten) ungefähr derselbe Wert zu: $\frac{dE}{dT} = -1{\cdot}2$ Millivolt.

Auch hier ist mit Rücksicht auf die Kleinheit der zu messenden Werte die Übereinstimmung noch eine genügende[2]), wenn man bedenkt, dass die zur Rechnung benutzte Überführungszahl Hittorfs bei 9° bestimmt ist und bei 33°, wie schon erwähnt wurde, merklich grösser sein dürfte.

Beziehungen der beiden Arten des Umwandlungselementes zu einander.

Es bleibt noch darauf hinzuweisen, dass nach der früheren, jetzt experimentell bestätigten Berechnung des einen von uns (Diese Zeitschr. 14, 91) bei der Umwandlungstemperatur T_0 für das Umwandlungselement mit stabiler und metastabiler Phase:

$$-\frac{dE}{dT} = \frac{(W_2 - W_1)\,nb_0}{T_0 \cdot 2\,(b_0 - 10)} \text{ war.} \qquad (7)$$

Aus Gleichung (7) erhalten wir mit Gleichung (2a) auf Seite 543 für das Umwandlungselement mit stabiler aber ohne metastabile Phase:

$$\frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = -\frac{dE}{dT} \qquad (8)$$

„Der negative Temperaturkoëffizient des Umwandlungselementes mit stabiler und metastabiler Phase ist bei der

[1]) Der Strom geht unterhalb 32°6, in der Kette vom Anhydrid zum Hydrat, also umgekehrt wie beim Umwandlungselement ohne metastabile Phase im vorangehenden Kapitel.

[2]) Die Tabellen in dieser Zeitschr. **14**, 83 und 91 sind also unrichtig und zu kassieren.

Umwandlungstemperatur gleich der Differenz der beiden Temperaturkoëffizienten des Umwandlungselementes ohne metastabile Phase."

Dementsprechend wurde gefunden bei 32°6:

Für die Kette I (Seite 540) ohne metastabile Phase $\left\{ \frac{dE_2}{dT} - \frac{dE_1}{dT} = +1{\cdot}6 \text{ Millivolt.} \right.$

Für die Kette (Seite 546) mit metastabiler u. stabiler Phase $\left\{ -\frac{dE}{Td} = +1{\cdot}5 \text{ Millivolt.} \right.$

Die Übereinstimmung dieser beiden einander betreffs der grossen Konzentrationen am nächsten stehenden Ketten ist genügend.

Zum Schlusse sei nochmals betont, dass durch die starken Konzentrationen der gesättigten Glaubersalzlösungen die Regelmässigkeiten etwas getrübt und Extrapolierungen schwierig sind. Wir hoffen aber, bei schwerer löslichen Körpern noch bessere Übereinstimmung zu finden. Jedenfalls ist nunmehr auch quantitativ der Zusammenhang zwischen Umwandlungswärme und Temperaturkoëffizient des Umwandlungselementes nachgewiesen [1]).

Herrn Prof. van't Hoff sprechen wir für seine freundliche Unterstützung bei obigen Untersuchungen unsern besten Dank aus.

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 869.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

Historische Notiz.

Von

J. H. van't Hoff.

Wo jetzt von mehreren Seiten[1]) auf das Zusammentreffen von einfacher Zusammensetzung mit hohem Symmetriegrad in Krystallform Nachdruck gelegt wird, ist es vielleicht angemessen, eine fast vergessene kleine Abhandlung von Buys-Ballot[2]) aus dem Jahre 1846 in Erinnerung zu bringen.

Anknüpfend an die folgende, jetzt wohl historische Tabelle:

Krystallsystem:

Art der Körper		I. tesseral	II. tetragonal	III. hexagonal	IV. rhombisch	V. klino-rhombisch	VI. klinorhomboëdrisch	Summe
Einfache		9	0	4	2	2	0	17
Binäre	ohne Wasser	25	6	11	11	2	0	55
	mit Wasser	0	0	1	3	0	0	4
Dreifache	ohne Wasser	18	10	14	26	12	0	80
	mit Wasser	1	1	4	16	13	1	36
Vierfache	ohne Wasser	6	6	9	12	21	2	56
	mit Wasser	4	4	9	11	10	0	38
Fünffache	ohne Wasser	0	0	2	0	1	1	4
	mit Wasser	0	0	1	2	2	0	5
Sechsfache	ohne Wasser	1	0	0	0	0	2	3
	mit Wasser	0	0	0	0	0	1	1

wird bemerkt, dass je zusammengesetzter die Körper sind, desto mehr sie den nicht symmetrischen Krystallsystemen angehören und dass, als spezielle Folge, die zusammengesetzten Körper in unvollkommeneren Krystallsystemen zu finden sind als ihre Bestandteile. Dass die Hydrate weniger symmetrisch krystallisieren, als die entsprechenden Anhydride, ist von letzter Regel wohl wiederum als ein Spezialfall zu betrachten.

[1]) Retgers, Diese Zeitschr. **14**, 1 und die dort angeführten Litteraturangaben: Juranich, Berl. Ber. **27**, 1306.

[2]) Pogg. Ann. **67**, 433.

Amsterdam, 21. Juni 1894.

Referate.

54. Über ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen von E. H. Loomis (Wied. Ann. **51**, 500—523. 1894). Der Verf. hat mit dem Apparate von Beckmann insofern keine befriedigenden Ergebnisse erhalten können, als die beobachtete Erniedrigung in hohem Masse von der Art des Rührens abhängig war, und innerhalb gewisser Grenzen fast jede beliebige Zahl von ihm erhalten werden konnte. Als Ursache dieser Erscheinungen erkannte er die Temperatur der Kältemischung, welche einen grossen Einfluss auf die in der Gefrierröhre hat; er stellte fest, dass die letztere bei fortlaufender Erniedrigung der Aussentemperatur zuerst fällt, dann aber steigt, wenn man die Versuche in der gewöhnlichen Weise ausführt.

Um diesen Fehler zu vermeiden, setzte er zum Zweck der Temperaturablesung das Gefriergefäss in eine zweite Kältemischung, deren Temperatur nur etwa $^1/_{10}{}^0$ unter der Gefriertemperatur lag. Auch wurde das Gefäss verlängert, und am Rührer wurde eine Federfahne so befestigt, dass sie die Gefässwände bestrich. Das untere Ende des Gefässes war eingestülpt, was der Verf. als wesentlich bezeichnet. Auf die Kalibrierung und Ablesung des Thermometers war grosse Sorgfalt verwendet. Der Gehalt der Lösungen wurde nur in einzelnen Fällen durch unmittelbare Wägung ermittelt, meist aus dem spezifischen Gewicht einer konzentrierteren Lösung, ein Verfahren, dessen Zuverlässigkeit nicht ausser Zweifel ist und im Gegensatz zu der auf den physikalischen Teil der Arbeit gewendeten grossen Sorgfalt steht.

Die beobachteten Erniedrigungen ergaben sehr regelmässig verlaufende Kurven: von „Knicken“ liess sich nicht das mindeste wahrnehmen. Diese Knicke sind demnach offenbar in eine Kategorie mit den „Spirits“ zu stellen, da sie mit diesen die Eigenschaft teilen, nur einzelnen bevorzugten „Medien“ zu erscheinen, während gewöhnliche Menschen keine Gelegenheit erhalten, sie aus eigener Anschauung kennen zu lernen.

Untersucht wurden Rohrzucker, Magnesiumsulfat, Schwefelsäure, Äthylalkohol, Phosphorsäure und Harnstoff. Mit den Resultaten von Jones über Chlornatrium, den einzigen, mit denen der Verf. damals einen Vergleich anstellen konnte, zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung. In Bezug auf die späteren korrespondierenden Messungen ist dies allerdings nicht mehr der Fall. *W. O.*

---

55. Bemerkungen zu der obigen Abhandlung von Herrn Loomis von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **51**, 524—528. 1894). Wegen Abwesenheit des Hrn. Loomis nimmt der Verf., in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt worden ist, das Wort, um auf einige mögliche Fehlerquellen hinzuweisen, die bei den Versuchen von Jones, welche, wie erwähnt, von denen von Loomis zum Teil erheblich abweichen, wirksam gewesen sein können. Insbesondere stellt er an

ersteren eine Anzahl Fragen betreffs der Beschaffenheit des benutzten Thermometers, von deren Beantwortung er eine Aufklärung der vorhandenen Unterschiede erhofft. *W. O.*

---

56. Über die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungs- und dem Drehungsvermögen chemischer Verbindungen, und über eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Drehung optisch aktiver Stoffe von J. Kanonnikoff (Journ. f. pr. Chemie **49**, 137—184. 1894). Der Verf. vergleicht den Ablenkungswinkel φ, welchen eine Lösung in einem Prisma von 60 Grad zeigt, mit dem Drehungswinkel α derselben Flüssigkeit in einem Rohr von 200 mm Länge, und findet zwischen beiden eine lineare Beziehung von der Gestalt

$$\alpha = A\varphi + B.$$

Die Konstanten A und B zeigen keinen ersichtlichen Zusammenhang mit der chemischen Natur des gelösten Stoffes, wohl aber findet der Verf., dass sie einander proportional sind, und zwar ganz unabhängig von der Natur des aufgelösten Stoffes; sie hängen nach ihm nur von der Natur des Lösungsmittels ab. Zum Erweis dieser ausserordentlichen Beziehung giebt er drei Tabellen, die eine über acht, die andern über fünf und vier Stoffe, in denen das fragliche Verhältnis um weniger als $^1/_4\%$ schwankt; in der That eine sehr merkwürdige Übereinstimmung. Wird das Verhältnis BA gleich C gesetzt, so kann man die obige Gleichung schreiben: $\alpha = A(\varphi + C)$,
wo C eine Konstante des Lösungsmittels ist, die mit Hilfe jedes beliebigen drehenden Stoffes bestimmt werden kann.

Es sind nun für etwa 60 verschiedene Stoffe diese Konstanten C bestimmt worden, und der Verf. findet für sie ganz ähnliche stöchiometrische Beziehungen, wie sie für das Molekularvolum, die Molekularrefraktion u. s. w. gefunden worden sind.

Weiter stellt der Verf. eine Beziehung zwischen der spezifischen Drehung und seiner Konstanten A und B dahin auf, dass beide derselben proportional sind. In den hierfür mitgeteilten Tabellen ist die Übereinstimmung allerdings weniger gut, denn die Abweichungen steigen auf 10%. Es werden einige Beispiele gegeben, wie aus den Konstanten A und B die spezifische Drehung bestimmt werden kann; die Ergebnisse stimmen in einigen Fällen, in anderen wird ein etwa doppelt so hoher Wert erhalten, was der Verf. mit Recht „merkwürdig" findet. Auch noch kompliziertere Koëffizienten erweisen sich als nötig.

Trotzdem sieht sich der Verf. zu der Behauptung veranlasst, dass sein Verfahren genauere Werte der spezifischen Drehung liefere, als die unmittelbare Bestimmung, und belegt diese Behauptung durch die Mitteilung einer Beobachtungsreihe an den Salzen der Weinsäure, die der geneigte Leser selbst in der Abhandlung nachlesen muss.

Der gesamte Inhalt der Abhandlung fordert die Kritik im höchsten Masse heraus; so liegen der Berechnung der Konstanten in einzelnen Fällen Differenzen der Drehungswinkel zu grunde, die nicht mehr als 0·07 Grad betragen, also bei einem Minimalfehler von einer Einheit der letzten Stelle um 14% fehlerhaft sei können. *W. O.*

---

57. Über die elektrischen Kräfte der Atome von F. Richarz (Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. 1891, S. 18). Aus der von v. Helmholtz entwickelten Annahme, dass der Zusammenhalt der chemischen Verbindungen wesentlich durch die elektrostatischen Wirkungen der ihnen nach dem Faradayschen Gesetz zukommenden Valenzladungen bedingt werde, berechnet der Verf. zunächst das elektrische Elementarquantum, welches sich zu 129.10^{-12} elektrostatischen Einheiten ergiebt. Eine Überschlagsrechnung lässt ersehen, dass weder die Gravitations-, noch die elektrodynamischen Kräfte neben den elektrostatischen in Betracht kommen.

Weiter wird unter gleichen Voraussetzungen die Dissociationswärme eines Gases berechnet, wobei sich ergiebt, dass sie der Grössenordnung nach übereinstimmt mit den Werten, die experimentell für Jod und für Stickstoffhyperoxyd gefunden worden sind.

Auch berechnet der Verf., dass elektrodynamische Schwingungen durch die Bewegungen der umeinander rotierenden Atome eintreten müssten. Er findet ihre Periode für Wasserstoff etwa zehnmal kleiner, als die des äussersten roten Lichtes und erwägt, dass diese Schwingungen als Licht sichtbar werden müssten. Doch ist dem Ref. nicht klar geworden, wie unter solchen Voraussetzungen ein Gas seine Temperatur beibehalten kann, da es durch die Absorption dieser Schwingungen von seiten der Aussenwand doch beständig Energie verlieren muss.

An gleicher Stelle (Sitzung vom 4. Dez. 1893) giebt endlich der Verf. kurz an, dass bei der Annahme, dass die Atome mit ihren elektrischen Ladungen umeinander rotieren, das System wie ein Magnet wirken müsse, die Berechnung ergiebt einen Zahlenwert, der mit dem Maximum des Magnetismus beim Eisen der Grössenordnung nach übereinstimmt.

Eine ausführlichere Darstellung dieser Gedanken, deren erste Veröffentlichung bis 1891 zurückreicht, findet sich in den Sitzungsber. d. Münchner Akad. **25**, 1. 1894. *W. O.*

---

58. Eine Untersuchung der Polarisation an einer dünnen metallenen Scheidewand in einem Voltameter, 2. Teil, von J. Daniell (Phil. Mag. **37**, 288—300. 1894). In Fortsetzung seiner früheren (**12**, 391) Versuche hat der Verf. zunächst zu ermitteln gesucht, ob durch den Strom eine Fortführung von Ionen durch die Scheidewand bewirkt wird. Das Ergebnis war, dass eine solche nicht nachweisbar war, dass aber durch das dünne Goldblatt eine Diffusion der beiden getrennten Flüssigkeiten, Schwefelsäure und Kupfersulfat, stattfand. Dem Ref. erscheint diese letztere Thatsache äusserst auffällig, der Verf. dagegen scheint nichts besonderes darin gesehen zu haben, da er davon wie von etwas normalem spricht. Eine Vermehrung dieser Diffusion durch den Strom konnte übrigens nicht bemerkt werden.

Ferner hat der Verf. für eine Anzahl verschiedener Scheidewände die „kritischen" Stromdichten bestimmt, bei denen der erste Niederschlag, oder die erste Abscheidung von Gasen erschien. Schwefelsäure von 30% hat etwa 10 Ampère für das Quadratcentimeter zur kritischen Dichte, während Jodkadmium schon bei dem geringsten Strom Abscheidung zeigt. Ein offenbarer Zusammenhang besteht mit der Leitfähigkeit; die kritische Dichte ist unter vergleichbaren Umständen dieser proportional. Bei Palladium nimmt die kritische Dichte mit der Dauer des Versuches sehr stark zu. Die Temperatur hat einen sehr grossen Einfluss; der Temperaturkoëffizient beträgt etwa 4%. *W. O.*

---

59. Das Leuchten der Flammen von A. Smithells (Phil. Mag. **37,** 245—259. 1894). Es werden zunächst die Lichterscheinungen in Flammen erörtert, die von festen Teilen ganz frei sind. Den Nachweis, dass heisse Luft nicht leuchtet, wenn auch ihre Temperatur hoch genug ist, um Goldblech bis zu hellem Glühen zu erhitzen, wird auf Wedgewood (Phil. Trans. 1792, 271) zurückgeführt. Gegen die Anwendung dieser später vielfach bestätigten Thatsache auf die Flamme macht der Verf. mit Recht geltend, dass alle thermometrischen Messungen von Flammentemperaturen nur Mittelwerte über das Gebiet des benutzten Thermometers geben, die dazu noch wegen der Wärmeleitung niederste Werte sind. Es ist sehr wohl möglich, dass in einzelnen Gebieten der Flamme die Temperatur weit höher ist. Als einziges Mittel, die höchste Flammentemperatur zu schätzen, sieht er die theoretische Berechnung aus der Verbrennungswärme und der Wärmekapazität an, ohne sich die grosse Unsicherheit solcher Rechnungen zu verhehlen.

Ein Fall, wo ein Gas bei ziemlich niedriger Temperatur leuchtet, liegt beim Joddampf vor. Dies war schon von Salet beobachtet worden, und der Verf. bestätigt, dass sichtbares Glühen noch unter der Temperatur eintritt, wo Glas rot glüht.

Der Verf. geht dann auf die Diskussion der Versuche von Pringsheim ein und erhebt Zweifel an der Zulässigkeit einiger seiner chemischen Betrachtungen, durch welche in allen Fällen, wo gelbes Natriumlicht gesehen worden ist, chemische Vorgänge wahrscheinlich gemacht werden sollen. Als die wahrscheinlichste Auffassung sieht er die von Arrhenius an, dass sich in erster Linie aus den vorhandenen Natriumverbindungen Natriumhydroxyd bildet, welches dann eine Dissociation in Ionen, nicht in metallisches Natrium erleidet. *W. O.*

---

60. Allgemeine Theoreme über den Zustand der Stoffe in Lösung von P. Duhem (Journ. de Phys. **3,** 49—64. 1894). Der Verf. beantwortet die beiden Fragen: Hängen die Formeln, zu denen die Prinzipien der Thermodynamik bei ihrer Anwendung auf Lösungen und Gemenge führen, von den Annahmen ab, die man über den Zustand der Stoffe in diesen Gemengen macht? Geben diese Formeln Kriterien zur Entscheidung zwischen den verschiedenen Annahmen über den Zustand der gelösten Stoffe? beide mit einem Nein und beweist, dass die fraglichen Formeln mit einander identisch werden, wenn man die verschiedenen möglichen Annahmen in sie einführt. Nimmt man, mit anderen Worten, eine der möglichen Annahmen über den Zustand als wirklich an, so lassen sich die entsprechenden Gleichungen mit Hilfe der notwendigen Transformationsbeziehungen zwischen den angenommenen Stoffen und jedem beliebigen System anderer möglicher Stoffe in dieselben Gleichungen überführen, die sich unmittelbar aus der zweiten Annahme ergeben würden.

Es rührt diese Eigentümlichkeit daher, dass zwar die Thermodynamik einen homogenen Stoff von einem Gemenge oder einer Verbindung unterscheiden lässt, nicht aber ohne eine weitere Annahme einen Unterschied zwischen einem Gemenge und einer Verbindung giebt. (Diesen Zweck erfüllen beispielsweise die in dem Molekularbegriff zusammengefassten Annahmen.) *W. O.*

---

61. Die Trägheit des Ätzkalks von V. H. Veley (Journ. Chem. Soc. 1894, 1—8). Frisch ausgeglühter Ätzkalk wurde unter möglichster Vermeidung etwaiger Wasseranziehung in eine Röhre gebracht und bei verschiedenen Temperaturen der Wirkung eines gleichfalls sorgfältig getrockneten Stromes von Chlor ausgesetzt. Es ergab sich, dass bis zu der Temperatur von 300° keine merkliche Absorption stattfand; oberhalb dieser Temperatur wurde Chlorcalcium gebildet und Sauerstoff ausgetrieben. *W. O.*

---

62. Gefrierpunkte von Lösungen, in denen Thallium das Lösungsmittel ist von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1894, 31—35). Gold, Silber und Platin gaben in Thallium gleiche Atomerniedrigungen im Betrage von 6·31° im Mittel. Blei und Wismut gaben abnorme Resultate unter Ausscheidung unlöslicher Krystalle. Aus der oben gegebenen normalen Zahl berechnet sich die Schmelzwärme des Thalliums zu 5·12 cal., etwas niedriger, als der von Person gegebene Wert 5·37. *W. O.*

---

63. Der Erstarrungspunkt dreifacher Legierungen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1894, 65—76). Früher (**9,** 380) haben die Verff. gezeigt, dass die sehr auffallenden Änderungen des Schmelzpunktes einer ternären Legierung von Gold, Kadmium und Zinn durch die Annahme der Existenz einer chemischen Verbindung der beiden erstgenannten Metalle von der Formel $AuCd$ erklärt werden kann. Dieser Nachweis wird nunmehr dadurch ergänzt, dass die gleichen Eigentümlichkeiten beobachtet werden, wenn als Lösungsmittel an der Stelle des Zinns beliebige andere Metalle benutzt werden.

Untersucht wurden die Lösungen in Blei, Wismut, Thallium, wo überall die gleiche Verbindung sich bildete.

Ganz ähnliche Erscheinungen ergaben sich mit Silber und Kadmium, nur dass die Verhältnisse etwas verwickelter waren. In Blei und Thallium gab sich die Verbindung $2\,Ag : Cd$ zu erkennen, in Wismut muss dagegen die Verbindung $4\,Ag : Cd$ als die wahrscheinlichste angesehen werden.

Anders verhielt sich Gold gegen Aluminium in Zinn. Es war Aluminium bis nahezu zur Sättigung zugesetzt worden, wodurch ein proportionaler Temperaturabfall hervorgerufen worden war. Als nun Gold zugefügt wurde, stieg der Schmelzpunkt, statt zu fallen, bis beim Verhältnis $2\,Al : Au$ wieder der Schmelzpunkt des Zinns erreicht war. Ein weiterer Zusatz von Gold brachte dann das normale Abfallen des Schmelzpunktes hervor.

Die Erklärung ist, dass sich eine Zinn unlösliche Verbindung von Gold und Aluminum in dem angegebenen Verhältnis bildet, welche sich niederschlägt, so dass beim Verhältnis $2\,Al : Au$ nur noch reines Zinn nachbleibt, welches seinen normalen Schmelzpunkt zeigt; das weiter zugesetzte Gold löst sich dann einfach im Zinn auf. *W. O.*

---

64. Über die kleinste elektromotorische Kraft, die zur Elektrolyse der Alkalisalze erforderlich ist von C. Nourrisson (Arch. Sc. phys. et nat. **31,** 181—190. 1894). Die Arbeit geht von dem längst widerlegten und obsolet gewordenen Gedanken aus, dass die elektromotorische Kraft irgend einer Reaktion aus der Wärmetönung des Vorganges berechnet werden könne. Für die Elektrolyse

der Alkalisalze wird der Rechnung die Wärmetönung für die Zerlegung des Wassers plus der für die Trennung in Säure und Basis zu grunde gelegt. Der Verf. findet seine Resultate in genügender Übereinstimmung mit seinen Voraussetzungen.

Da die Angelegenheit von anderer Seite längst klar gelegt ist, so liegt kein Anlass vor, auf die vorliegende Arbeit näher einzugehen. *W. O.*

---

65. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. 30. Abhandlung. **Über den Wärmewert der aliphatischen Säuren** von Stohmann, Kleber, Langbein und Offenhauer (Journ. f. pr. Chemie **49**, 99—129. 1894). Zur Kontrolle früherer Bestimmungen, die nicht an den freien Säuren, sondern den Silbersalzen ausgeführt waren, sind die Verbrennungen nunmehr an den freien Substanzen selbst angestellt worden. Die erhaltenen Zahlen sind:

	für feste Substanz	für flüssige Substanz
Ameisensäure	590 *K*	617 *K*
Essigsäure	2067	2094
Propionsäure	3640	3674
Norm. Buttersäure	5204	5244
Norm. Valeriansäure	6772	6818
Isobutylessigsäure	8322	8375
Diäthylessigsäure	8323	8376
Äthylpropylessigsäure	9888	9947
Dipropylessigsäure	11450	11515
Heptylessigsäure	13023	13095
Norm. Kaprinsäure	14583	14661
Undecylsäure	16159	16243
Laurinsäure	17718	17809
Myristinsäure	20859	20962
Palmitinsäure	23984	24100
Stearinsäure	27118	27247
Arachinsäure	30258	30399
Behensäure	33383	33537

Ausserdem wurden noch folgende Säuren der zweibasischen Reihe untersucht:

Malonsäure	2073 *K*
Methylmalonsäure	3625
Äthylmalonsäure	5179
Dimethylmalonsäure	5153
Methyläthylmalonsäure	6760
Isopropylmalonsäure	6752
Propylmalonsäure	6750
Diäthylmalonsäure	8329
Äthylpropylmalonsäure	9899
Dipropylmalonsäure	11461
Heptylmalonsäure	13027
Oktylmalonsäure	14585
Cetylmalonsäure	27077
Allylmalonsäure	6381
Benzylmalonsäure	10856
Trikarballylsäure	5169

An diese Zahlen werden Erörterungen der sich aus ihnen ergebenden Beziehungen geknüpft, die im einzelnen nicht wiedergegeben werden können. Nur sei bemerkt, dass die substituierten Malon- und Bernsteinsäuren sehr deutlich unterschiedene Gruppen bilden, dergestalt, dass von den Isomeren die Abkömmlinge der Malonsäure immer grössere Werte haben, als die der Bernsteinsäure, und die der Bernsteinsäure grössere, als die normalen Säuren. Ferner bestätigt sich ganz allgemein die schon früher mehrfach ausgesprochene Beziehung zwischen den Verbrennungswärmen und den Konstanten der elektrischen Leitfähigkeit. Beide sind bei isomeren Säuren stets in demselben Sinne verschieden. *W. O.*

---

66. Beiträge zur Volumtheorie der krystallisierten Körper von W. Muthmann (Ztschr. f. Kryst. **22**, 497—551. 1894). Der Verf. beginnt seine ausführliche Studie mit einem kritischen Überblick über die bisher auf diesem Gebiete erhaltenen Resultate, die er mit Recht unbefriedigend findet. Er betont, dass man von einem bestimmten Atom- oder Äquivalentvolum eines Elements nicht sprechen könne, da wegen der Verschiedenheit der allotropen Zustände eines und desselben Elements dieses Volum sehr veränderlich ausfällt; beim Schwefel geht es von 14·98 bis 18·43.

Um zu wirklich vergleichbaren Zahlen zu gelangen, beschränkt sich der Verf. ausschliesslich auf isomorphe Stoffe, und zwar auf solche, die es im strengen Sinne sind. Indem er voraussetzt, dass bei solchen die „Krystallbausteine" übereinstimmend geformt sind, kann er aus den Äquivalentvolumen und den bekannten Axenverhältnissen zweier isomorpher Krystalle ihr „topisches Axenverhältnis" berechnen, d. h. das Verhältnis der Schwerpunktsentfernungen der Krystallbausteine; er führt die Rechnung zunächst für den Fall quadratischer Formen durch, da sein experimentelles Material sich auf Krystalle dieses Systems bezieht. Verglichen wurden zunächst das Monokalium- und Monoammoniumphosphat und -arseniat. Die Rechnungen ergaben folgende Sätze: Wird in den Salzen Phosphor durch Arsen ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte der Krystallelemente fast gleichförmig nach allen Richtungen; wird das Kalium durch Ammonium ersetzt, so entfernen sich die Schwerpunkte in der Richtung der Hauptaxe, bleiben aber in der Richtung der Nebenaxen fast unverändert. Um dies Ergebnis im Sinne der Molekularhypothese zu deuten, nimmt der Verf. an, dass das Krystallelement aus je acht chemischen Molekeln zusammengesetzt sei, und giebt dafür eine Anordnung, nach welcher die Gruppen PO_4 an den Ecken eines quadratischen Prismas stehen, während die K-Atome nach der Richtung der Hauptaxe angeordnet sind.

Eine zweite Reihe von Bestimmungen bezieht sich auf die Permanganate der Alkalimetalle, die rhombisch krystallisieren. Es findet sich zunächst eine von Tutton (**11**, 841) aufgestellte Beziehung wieder, nach der die Winkel der Rubidiumsalze zwischen die der Kalium- und der Cäsiumsalze fallen. Die Unterschiede der Winkel sind nicht gleich; der Sinn der Abweichung fällt mit dem für die Unterschiede der Molekularvolume zusammen. Die Berechnung der topischen Axenverhältnisse zeigt, dass die Entfernung nach der b-Axe nur sehr wenig durch den Wechsel des Metalls beeinflusst wird, während nach den beiden anderen Axen ziemlich gleiche Unterschiede stattfinden. Das Ammoniumsalz nimmt nicht die Stelle ein, die man dafür nach dem Atomgewicht erwarten könnte; doch weicht es auch in betreff des Äquivalentvolums ab. Aus diesen Beobachtungen

zieht der Verf. wieder ähnliche Schlüsse, wie oben über die Anordnung der Atome zum Krystallbaustein. Da ferner beim Kaliumperchlorat keine ausgezeichnete Änderung einer der topischen Axen im Gegensatze zu den anderen stattfindet, so schliesst der Verf. wie früher, dass die Mangan-, resp. Chloratome zentral und wesentlich symmetrisch zu den drei Axen gelagert sein müssen.

Der Verf. ist sich dessen bewusst, dass seine Untersuchungen noch sehr vervielfältigt werden müssen, bevor die versuchte Betrachtungsweise als bewährt angesehen werden kann; er verspricht, in dieser Richtung fortzuarbeiten. *W. O.*

---

67. Das Atomgewicht des Palladiums von E. H. Keiser u. M. B. Breed. Palladiumdichlorid lässt sich bei Rotglut in einem Chlorstrome destillieren. Auf diese Weise gereinigtes Metall wurde in Palladiumdiammoniumchlorid verwandelt und in einem Wasserstoffstrom reduziert, wobei ein Verlust durch Verflüchtigung oder durch Mitreissen völlig vermieden werden konnte. In fünf Versuchen wurden 10·02373 g Chlorid verbraucht und 5·04717 g Metall erhalten; die Gewichte sind auf den leeren Raum bezogen. Für $H = 1$, $N = 14{\cdot}01$, $Cl = 35{\cdot}37$ folgt $Pd = 106{\cdot}246$.

Eine zweite Probe des Metalls wurde auf nassem Wege gereinigt und ergab in vier Versuchen aus 5·577436 Chlorid 2·808356 Metall, woraus $Pd = 106{\cdot}245$ folgt. *W. O.*

---

68. Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse von O. Wiedeburg (Wied. Ann. **51**, 302—345. 1894). Der Verf. nimmt an, dass, wenn durch einen Strom Ionen an die Elektroden geführt werden, nicht alle herangeführten Ionen an den Elektroden elektromotorisch wirksam sind, sondern unter allen Umständen nur ein Bruchteil derselben, während der Rest „neutralisiert" wird, seine Ionennatur verliert und zum Potentialsprung nichts beiträgt. Dieser Bruchteil wird proportional der Differenz zwischen dem Maximalwert der Ionenmenge, die sich an der Elektrode ansammeln kann, und dem augenblicklichen Wert dieser Ansammlung gesetzt.

Der Verf. verzichtet ausdrücklich auf eine Erklärung oder Herleitung seiner Annahme aus anderen, bekannten Vorstellungen. Da er andererseits auch kein eigenes experimentelles Material beibringt, so beschränkt sich das Interesse an der Abhandlung auf den formalen Nachweis, dass in der That die „Beschreibung" einer Anzahl von Polarisationserscheinungen auf dem angegebenen Wege gelingt. *W. O.*

---

69. Beiträge zur Beurteilung von Kühlmaschinen von H. Lorenz (Zeitschrift d. Vereins deutscher Ingenieure **38**, 18 S. 1894). Anknüpfend an das in der Überschrift genannte praktische Problem hat der Verf. die allgemeine Aufgabe behandelt, den idealen Grenzfall für die Annahme zu untersuchen, dass die Temperatur des Kühlers nicht, wie bisher angenommen zu werden pflegte, konstant ist, sondern dass sie sich der übergegangenen Wärmemenge proportional ändert. Die Ergebnisse sind nach der Zusammenfassung des Verf. folgende:

Findet in einer thermodynamischen Maschine ein Wärmeübergang zwischen den vermittelnden Körpern einerseits und dem Heiz-, resp. Kühlkörper andererseits so statt, dass diese Körper ihre Temperatur ändern, so erfolgt die Zustands-

änderung des vermittelnden Körpers am günstigsten so, dass er gleichzeitig immer dieselbe Temperatur annimmt, welche derjenige der beiden Körper besitzt, mit dem er gerade in Berührung steht. Alsdann ist die übertragene Wärmemenge der Temperaturänderung proportional. Derartige Zustandsänderungen sollen nach Zeuner polytropische genannt werden. Das Diagramm einer vollkommenen thermodynamischen Maschine besteht demnach aus einem durch zwei polytropische Kurven und zwei Adiabaten gebildeten Kurvenviereck, dessen Eckpunkte durch die den beiden Endtemperaturen des Heiz- und des Kühlkörpers entsprechenden Zustände des vermittelnden Körpers gegeben sind. Dieser Kreisprozess soll ein polytropischer genannt werden.

Die vier absoluten Temperaturen τ_1 und ϑ_1 des Kühlkörpers einerseits und τ_2 und ϑ_2 des Heizkörpers andererseits sind bei einem polytropischen Kreisprozess immer durch die Gleichung verknüpft:

$$\left(\frac{\tau_1}{\vartheta_1}\right)^{k_1} = \left(\frac{\vartheta_2}{\tau_2}\right)^{k_2}$$

in welcher die Exponenten die Wärmekapazität pro Zeiteinheit des Heiz-, resp. Kühlkörpers darstellen.

Der polytropische Kreisprozess geht in den Carnotschen über, wenn beide Polytropen zu Isothermen werden. Dies kann aber nur dann eintreten, wenn beide Körper in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen, oder wenn beide Körper während ihrer Wirkung in der Maschine Änderungen ihres Aggregatzustandes erleiden. *W. O.*

---

70. Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum von J. M. Eder u. E. Valenta (Denkschr. d. Wiener Akad., Bd. 60. 12 S. 1893). Um die erforderlichen dauernden Spektra zu erhalten, haben die Verff. einen Apparat konstruiert, der im wesentlichen aus einem Rade besteht, dessen Axe unter 45° gegen die Vertikale geneigt ist, und das durch ein Uhrwerk in langsamer Drehung erhalten wird. Am Rande des Rades befindet sich ein breiter Streifen von sehr feinem Platindrahtnetz, welcher einerseits in eine Schale mit der erforderlichen Salzlösung, andererseits in die Bunsenflamme reicht. Durch die langsame Bewegung wird der Flamme beständig neue Flüssigkeit zugeführt und die Flamme konstant erhalten. Man muss ferner darauf achten, dass vor den Spalt des Spektroskops nur der obere Teil der Bunsenflamme zu stehen kommt, da dieser von dem Swanschen Spektrum frei ist.

Die Ergebnisse der photographischen Aufnahme des Spektrums der Flammen von Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumsalzen, die zum Teil eine Belichtungsdauer bis zu 30 Stunden erforderten, sind der Abhandin sehr schönen heliographischen Abdrücken beigefügt. Auch ist das ultraviolette Spektrum der grünen Borsäureflamme in gleicher Weise untersucht worden.

W. O.

---

71. Über das ultraviolette Linienspektrum des elementaren Bor von J. M. Eder und E. Valenta (Denkschr. der Wiener Akad., Bd. 60. 7 S. 1893). Mit Hilfe sehr kräftiger Induktionsfunken, die zwischen „Bordiamanten" übergingen, gelang es, das fragliche Spektrum zu erhalten, nachdem einige technische Schwierigkeiten, die von der schlechten Leitfähigkeit des Materials herrührten,

überwunden waren. Das Spektrum besteht aus einer sehr geringen Zahl von Linien.

Mit Borsäure wurde je nach den Umständen das elementare Spektrum, oder das Verbindungsspektrum erhalten. *W. O.*

---

72. Normalthermometer von Ch. Ed. Guillaume (Trav. et Mem. du Bur. int. **10,** 33. 1894). Jedem Normalmeter, welches von dem internationalen Amt an einen der beteiligten Staaten übergeben worden ist, hat man ein sorgfältig studiertes Thermometer beigefügt, welches zur Bestimmung seiner jeweiligen Temperatur dienen soll. Der Verf. beschreibt in eingehendster Weise den Gang, den die Bearbeitung der Thermometer genommen hat, und teilt einige Beispiele mit, welche den Verlauf der Berichtigungsarbeiten im einzelnen zeigen. *W. O.*

---

73. Bemerkung über die Schwingungsenergie von Ch. Ed. Guillaume (Arch. sc. phys. nat. **31,** 121—132. 1894). Der von strahlender Energie in der Richtung ihrer Bewegung ausgeübte Druck ist gleich der im Raume enthaltenen Energiemenge, dividiert durch diesen Raum. Der Verf. giebt für diesen Satz, der unmittelbar einleuchtend ist, wenn man sich erinnert, dass ein Druck gleich einer Energie dividiert durch ein Volum ist, einen sehr einfachen Beweis, der auf der Betrachtung eines vollkommen reflektierenden Spiegels beruht, den man in der Richtung der Strahlung bewegt denkt.

Ferner entwickelt der Verf., dass nach dem Dopplerschen Prinzip durch die Bewegung des strahlenden Körpers für den ruhenden Empfänger die Strahlung den Charakter annimmt, als käme sie von einem heisseren Körper (falls der strahlende Körper sich dem Empfänger nähert), der aber ein geringeres Emissionsvermögen besitzt. Mittels einer von Michelson gegebenen Formel findet er, dass, wenn r gleich dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit zu dem Unterschied zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes und der des bewegten Körpers gesetzt wird, die scheinbare Erhöhung der absoluten Temperatur der zweiten und die scheinbare Verminderung des Emissionsvermögens der siebenten Potenz der Grösse r proportional ist.

Indem der Verf. ferner die oben erwähnte Betrachtung auf den Fall der Schallschwingungen anwendet, gelangt er zu der bekannten einfachen Beziehung, dass der Koëffizient des Luftwiderstandes gleich der spezifischen Masse der Luft ist, wobei allerdings vorausgesetzt ist, dass die Bewegungsenergie der auftreffenden Luft völlig gleich null in Bezug auf den bewegten Körper wird. *W. O.*

---

74. Über die Konstitution der Elektrolyte und über die Veränderlichkeit ihrer spezifischen Wärme mit der wechselnden Temperatur von Prof. Bartoli (Monatl. Bericht der Naturw. Accad. Givenia in Catania. Heft 26, 27, 28. April und Mai 1892). Verf. erinnert an seine im Jahre 1882 veröffentlichte Arbeit: „Über den Reststrom schwacher Elektromotoren und über die Konstitution der Elektrolyte". Zur Erklärung der Thatsache, dass ein Strom von geringer elektromotorischer Kraft, der durch ein Voltameter geht, niemals

ganz aufhört, sondern nur bis zu einer bestimmten Grenze abnimmt, so dass noch ein wenn auch geringer „Reststrom" übrig bleibt, hatte er eine Änderung der Clausiusschen Hypothese vorgeschlagen. Er ist nun der Meinung, dass die später von Arrhenius aufgestellte elektrische Dissociationshypothese mit der seinen im wesentlichen identisch ist und erhebt den Prioritätsanspruch. Wegen der Wichtigkeit der Angelegenheit sei jedermann Gelegenheit gegeben, sich selbst ein Urteil über den Anspruch zu bilden, wenn auch über den Ausfall des Urteils mir allerdings ein Zweifel kaum möglich scheint. Es folgt deswegen eine Übersetzung seiner im Jahre 1882 entwickelten Hypothese. Bemerkt sei noch, dass Bartoli ausser dieser noch eine andere Hypothese zur Erklärung des „Reststromes" aufgestellt hatte.

„In dieser Hypothese nehme ich an, dass eine elektrolytische Flüssigkeit, deren Molekel zur Zerlegung theoretisch eine Wärmemenge Q und eine ihr entsprechende elektromotorische Kraft αQ Daniell[1]) erfordern würde, eine gewisse Anzahl von Molekeln enthält, die zu ihrer Zersetzung einer Wärmemenge benötigen, die geringer als Q ist und die für die verschiedenen Molekeln sich von Q bis Null ändert; es ändert sich daher auch die elektromotorische Kraft von αQ bis Null. Die relative Zahl dieser Molekeln, die ich teilweise dissociiert nennen werde, wächst schnell mit der Steigung der Temperatur und hängt bei gegebener Temperatur und im gegebenen Augenblick teilweise von dem früheren Zustande der Flüssigkeit ab.

Um sich eine solche Konstitution der Flüssigkeit zu veranschaulichen, kann man annehmen, dass sie nicht sehr verschieden ist von der, die Clausius ersonnen hat; doch unterscheidet sich diese Hypothese, wenn sie sich auch in vielen Punkten mit der von Clausius berührt, wesentlich darin, dass, während jener den Elektrolyten folgerungsweise im gegebenen Augenblick aus ganzen Molekeln und aus einer kleinen Anzahl von positiven oder negativen Teilmolekeln (die vollkommen dissociiert sein sollen) zusammengesetzt sein lässt, nach meiner Hypothese ausser den letzteren noch eine gewisse Anzahl teilweise dissociierter vorhanden sind, die zu ihrer vollkommenen Zersetzung eine von Null bis Q sich ändernde Wärmemenge erfordern.

Nimmt man diese Hypothese an und nennt man N die in der Masseneinheit der Flüssigkeit enthaltene Anzahl von Molekeln, so wird diese Zahl im gegebenen Augenblick bestehen aus n_{q_1} Molekeln, für die die zur Zersetzung nötige Wärmemenge zwischen Q und $Q-s$ liegt (wo s eine konstante Menge bezeichnet derart, dass $Q = ps$ und p eine ganze Zahl ist), aus n_{q_2} Molekeln, für die die zur Zersetzung nötige Wärmemenge zwischen $Q-s$ und $Q-2s$ liegt, aus n_{q_3} Molekeln, die eine Menge zwischen $Q-2s$ und $Q-3s$ erfordern; endlich aus n_{q_p} Molekeln, die zur Zersetzung eine Wärmemenge zwischen $Q-(p-1)s$ und Null nötig haben: und es wird sein

$$N = nq_1 + nq_2 + nq_3 + \cdots nq_p.$$

Bezeichnen wir mit $\varphi(q)$ eine Menge, die mit dem Element dq multipliziert die Zahl der Molekeln giebt, die zur Zersetzung eine Wärmemenge zwischen q und $q+dq$ erfordern, so ist ferner

---

[1]) Wo α eine Konstante bedeutet etc.

$$N = \int_0^Q \varphi(q)\, dq.$$

Wenn beide Elektroden von gleicher Oberfläche, eben und parallel zu einander in die Flüssigkeit eingetaucht sind, so wird in der Zeiteinheit mit den Elektroden eine Anzahl Molekeln $M = mq_1 + mq_2 + mq_3 + \cdots + mq_p$ in Berührung kommen; wofern mit $f(q)$ eine Menge angezeigt ist, die mit dem Element dq multipliziert die Zahl der teilweise dissociierten Molekeln angiebt, deren Zersetzung eine zwischen q und $q + dq$ liegende Wärmemenge erfordert und die in der Zeiteinheit in Berührung mit den Elektroden kommen, so wird sein

$$M = \int_0^Q f(q)\, dq.$$

Es ist alsdann klar, dass (ceteris paribus) die Stromintensität des Reststromes bei Anwendung einer Kette mit der elektromotorischen Kraft E, die genügend ist zur Zersetzung der Molekeln, die dazu eine Wärmemenge K erfordern würden, sein wird

$$J = \alpha \int_0^K f(q)\, dq.$$

Wenn man annimmt, dass sich $f(q)$ nicht ändert durch die Verbindung der Elektroden mit der Kette, und auch nicht mit der Polarisation etc.[1]), so ist leicht einzusehen, dass

1. die Intensität J nicht wesentlich mit der Zeit veränderlich ist,

2. nicht abhängen wird von dem Rheostaten-Widerstande, sofern dieser nicht einen bestimmten Wert überschreitet, der derjenige ist etc. etc.,

3. annähernd proportional sein wird der Oberfläche der Elektroden,

4. wachsen wird mit dem Wachstum der elektromotorischen Kraft E und mit der Temperatur des Elektrolyten etc.

Die Mengen m_{q_1}, m_{q_2}, m_{q_3} etc. und auch $f(q)$, das eine endliche, kontinuierliche, stets positive Funktion von q ist, die für $p = 0$ null wird, müssen schnell wachsen mit steigendem q.

Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass

$$J = A q^n,$$

wo n ein in vielen Fällen nahe an 4 liegender Exponent und A eine Konstante ist, so hat man angenähert

$$f(q) = c q^3,$$

wo c eine Konstante bedeutet.

Aus der Annahme meiner Hypothese würde also folgen, dass die relative Zahl der teilweise dissociierten Molekeln, die in der Zeiteinheit in Berührung mit den Elektroden kommen und zu ihrer Zersetzung eine Wärmemenge zwischen q und $q - s$ erfordern (wo s eine sehr kleine Zahl ist, die sich mit änderndem q nicht ändert), im umgekehrten Verhältnis zu der Wärmemenge q, erhoben auf eine höhere, annähernd die dritte Potenz, stände: ganz dissociierte Molekeln werden

[1]) Dies heisst, in andern Worten, dass für diese Hypothese zur Erklärung des Reststromes das Ohmsche Gesetz für den Reststrom nicht gelten würde: dieser Strom würde das Mass für die Zahl der durch den Elektromotor zersetzbaren Molekeln bedeuten, die in der Zeiteinheit in Berührung mit den Elektroden kommen.

demnach sehr wenige vorhanden sein, etwas grösser wird die Anzahl der teilweise dissociierten sein, und diese wird wachsen, je mehr sich q Q[1]) nähert.

Auch diese zweite Hypothese erklärt gut die experimentell gefundenen Thatsachen, während man mit der von Helmholtz gegebenen sich nur schwierig über die Abhängigkeit des Reststromes von der elektromotorischen Kraft Rechenschaft geben kann.

Nach der Clausiusschen Hypothese, sowie er sie ausgesprochen hat, ermöglichen doch die Teilmolekeln, die in der Zeiteinheit in Berührung mit den Elektroden kommen, gleich gut den Durchgang des Stromes, unabhängig von der elektromotorischen Kraft; danach würde man zwar zu beobachten erwarten, dass die Grösse der elektromotorischen Kraft die Anzahl der freien Teilmolekeln, die in der Zeiteinheit die Elektrode treffen, vermehren könnte; aber in einem solchen Falle würde man natürlich annehmen, dass die Wirkung einfach proportional der Grösse der Kraft wäre und nicht so schnell wüchse, wie es die Erfahrung mich gelehrt hat.

Ist die von mir ausgesprochene Hypothese wahr, so folgen daraus wichtige Folgerungen. Es wird nicht mehr genügend sein, um in allen Fällen bequem die Möglichkeit oder Unmöglichkeit mancher Reaktionen vorauszusehen, sich auf die kalorimetrischen Daten zu stützen, wie es Berthelot thut[2]), der einfach bei seinen Überlegungen davon ausgeht, dass die Zersetzung einer jeden Molekel einer Verbindung dieselbe Wärmemenge erfordert: andere Molekeln (die ich teilweise dissociiert nennen werde), die allmählich geringere Wärmemengen erfordern und deren Zahl sehr schnell mit dem Wachstum ihrer teilweisen Dissociation abnimmt, werden die Ursache anderer sekundärer Reaktionen sein können, die bisher in der Thermochemie nicht berücksichtigt und in Erwägung gezogen worden sind[3]).

Es folgt ferner, dass die Konstitution eines Elektrolyten in hohem Masse von seiner Temperatur abhängen wird und bei gegebener Temperatur von seinem früheren Zustand sowie von der Art, auf die er in seinen augenblicklichen Zustand gelangt ist. Ist die Hypothese wahr, so werden ausser der Zersetzbarkeit durch den elektrischen Strom wahrscheinlich noch andere physikalische Eigenschaften ein wenig von dem früheren Zustand der Flüssigkeit abhängig sein, und man darf vielleicht hoffen, in irgend einem Fall dies durch besonders empfindliche Hilfsmittel nachweisen zu können. Sicherlich nicht das spezifische Gewicht, auch nicht die Ausdehnbarkeit durch die Wärme etc., aber möglicherweise die spezifische Wärme oder besser der Koëffizient für die Änderung der spezifischen Wärme könnte diese Abhängigkeit offenbaren. Ist Q die Wärmemenge, die nötig ist, um die Gewichtseinheit der Flüssigkeit von 0 auf t Grad zu erwärmen, und setzt man

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3 + Et^4,$$

so ist die wahre spezifische Wärme C_t bei der Temperatur t gegeben durch

$$C_t = A + 2Bt + 3Ct^2 + 4Et^3$$

und der Koëffizient für die Änderung der spezifischen Wärme durch

$$\frac{d^2Q}{dt^2} = 2B + 6Ct + 12Et^2;$$

---

[1]) Q ist die Wärmemenge, die theoretisch zur Zerlegung einer ganzen Flüssigkeitsmolekel nötig ist.

[2]) Berthelot, Mécanique chimique. Paris 1879.

[3]) Ausgenommen ist eine Arbeit von Chaperon: Über die Anwendung des Carnotschen Prinzips auf elektrochemische Reaktionen. Compt. rend. April 1881.

für diesen Koëffizienten haben unstreitig tüchtige Experimentatoren ganz verschiedene Werte gefunden, sowohl bei Wasser als auch bei den meisten anderen Flüssigkeiten[1]). Ich werde hiermit meine Abhandlung schliessen, mit dem Versprechen, in kurzem zu demselben Gegenstand zurückzukehren, wenn ich nämlich über die Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen berichten kann, mit denen ich beschäftigt bin und welche, wie ich hoffe, zwischen den beiden gegebenen Erklärungen werden entscheiden können. Ich masse mir nicht an, vollkommen einwurfsfreie[2]) Erklärungen gegeben zu haben, und bin zufrieden und habe mein Ziel erreicht, wenn diese Abhandlung Gelehrte von grösserer Bedeutung anregt, die über mächtigere Hilfsmittel zur Untersuchung dieser Frage verfügen: ich werde auch über alle Beobachtungen erfreut sein und sie hochschätzen, die geeignet sind, diese Studien besser fortzuführen[3])." *M. Le Blanc.*

---

75. Über die elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen von G. Carrara (Il Nuovo Cimento **35**, 51—55. 1894). Bekanntlich fordert die Dissociationstheorie, dass bei genügender Verdünnung die Salze, die ein optisch aktives Ion enthalten, in äquivalenten Lösungen das gleiche Drehungsvermögen zeigen (siehe auch Hädrich, diese Zeitschr. **12**, 476. 1893). Es wird dies bestätigt für die Salze des Nikotins. Untersucht wurden bromwasserstoffsaures, salpetersaures, propionsaures Nikotin und die gefundenen wenig voneinander abweichenden Werte mit den von Schwebel für das chlorwasserstoffsaure, schwefelsaure, essigsaure Nikotin erhaltenen gleich befunden. Zum Schluss wird darauf hingewiesen, dass die einzige Theorie, der man sich als Führerin auf diesem Gebiet anvertrauen kann, die Dissociationstheorie ist. *M. Le Blanc.*

---

76. Über thermische Erscheinungen bei der Elektrolyse. Experimentelle Untersuchungen von Adolfo Campetti (Il Nuovo Cimento **35**, 64—75. 1894). Leitet man einen Strom durch ein mit einer beliebigen Flüssigkeit gefülltes Voltameter, das Platinelektroden besitzt, so setzt sich die in ihm entwickelte Wärmemenge aus der Jouleschen Wärme und aus den an beiden Elektroden auftretenden Wärmetönungen zusammen. Diese wurden bei Verwendung verschiedener

[1]) Vergleiche: Rammelsberg, Handb. der krystallographisch-physikalischen Chemie. I. Abtlg. Leipzig 1881. II. Abtlg. Leipzig 1882 und van't Hoff: Ansichten über die organische Chemie, Braunschweig 1881, und auch die Abhandlungen über die Wärme. Über das Wasser haben wir ausser den Arbeiten von Regnault, Bosscha, Pfaundler und Platter, Hirn, Jamin, Henrichsen, Baumgarten, Wüllner, Frau Stamo interessante neuere Untersuchungen von Dr. G. Gerosa (Atti della R. Accademia dei Lincei 3, 5, vol. X, 24 Aprile 1881). Der berühmte Prof. G. Cantoni hat kürzlich vorgeschlagen (wie ich aus einem Auszug seiner Denkschrift und einer freundlichen Mitteilung ersehen habe), an Stelle von Wasser das Quecksilber als kalorimetrischen Körper und als Grundlage für die Kalorie anzunehmen. Wenn auch meine Stimme nicht schwer wiegt, so schliesse ich mich doch hier öffentlich dem Vorschlage dieses berühmten Physikers an.

[2]) Sicherlich wird sich eine der beiden Erklärungen als im Widerspruch mit der Erfahrung zeigen, wenn die feinen Messungen, von denen ich weiter oben gesprochen habe, ausgeführt sein werden.

[3]) Wenn von dieser Arbeit irgend ein Auszug gemacht wird, so bitte ich den Berichterstatter, auch die Einwände, die ich selbst gegen meine beiden Erklärungsweisen der Elektrolyse mit schwachen elektromotorischen Kräften gemacht habe, anzugeben.

Flüssigkeiten einzeln gemessen, und es werden die Elektrolyte in zwei Klassen geteilt: in solche, bei denen die gesamte entwickelte Wärme nahezu gleich der Jouleschen ist, und solche, bei denen sekundäre Wärmeerscheinungen auftreten. In beiden Fällen finden an den Elektroden verschiedene Wärmetönungen statt, im ersten jedoch wird die an der einen Elektrode entwickelte Wärme durch die in der andern verbrauchte kompensiert. Verdünnte Lösungen von Essigsäure, Bromwasserstoffsäure, Kupferbromid, Kaliumbromid, die auf ihr Verhalten bei verschiedenen Stromstärken geprüft wurden, zeigten sich zur ersten Klasse gehörig, Lösungen von Kalilauge, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Kupferchlorid, Kaliumchlorid, Kupferjodid, Kaliumjodid zur zweiten.

M. Le Blanc.

---

77. Über die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitungsvermögen und der inneren Reibung von Elektrolyten von Virgilio Monti (Il Nuovo Cimento **35**, 75—81. 1894). Gemische von Wasser und Glycerin wurden in wechselndem Verhältnis hergestellt und, nachdem ihre innere Reibung nach der Methode von Poiseuille ermittelt war, in ihnen einzeln Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, salpetersaures Natrium, salpetersaures Kalium in allmählich steigender Menge aufgelöst und die Leitfähigkeit der betreffenden Lösungen bestimmt. Der Einfluss der Reibung auf die Leitfähigkeit ergab sich grösser, als er von Arrhenius für gelatinöse Lösungsmittel beobachtet worden war; irgend eine Beziehung zwischen Reibung und Leitfähigkeit war nicht ausfindig zu machen, was auch bei den vorliegenden Versuchsbedingungen eigentlich zu erwarten war. Daran knüpfen sich noch einige Rechnungen, die gleichfalls zu keinem bestimmten Ergebnis führen.

M. Le Blanc.

---

78. Über den Grad der Affinität einiger unlöslicher Basen von J. Mijers (Rec. Pays-Bas. **12**, 315—329. 1893). Die Bestimmungen wurden durch Kochen der Nitrate mit Silberoxyd ausgeführt. Kupfer- und Zinknitrat wird vollständig zersetzt; der Ablauf der Reaktion findet regelmässig statt, so dass eine Geschwindigkeitskonstante (welcher Ordnung, wird nicht angegeben) berechnet werden kann. Diese beträgt für Kupfer 0·133, für Zink 0·110 im Mittel. Mit Blei-, Kadmium- und Magnesiumnitrat werden keine Konstanten erhalten, da sich basische Salze bilden und Doppeloxyde auskrystallisieren; die Reaktion ist aber jedenfalls langsamer und unvollständig; Magnesia zersetzt Silbernitrat.

Der Verf. diskutiert seine Beobachtungen im Hinblick auf die Dissociationstheorie und macht folgende Schlüsse. Nach dieser Theorie hängt die Stärke vom Dissociationsgrade ab; dieser ist bei den untersuchten Nitraten nahezu gleich. Nun ist nach ihm weiter bisher sicherlich kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass die Ionen OH geeigneter seien, Dissociation hervorzurufen, als die Ionen NO^3, und er glaubt, dass zwischen der Dissociation des Nitrats und der des Hydroxyds Proportionalität bestehen müsse. Es müssten also die betreffenden Basen alle nahezu gleich stark sein, was den Versuchen widerspricht. Daher zieht der Verf. ausdrücklich den Schluss, „dass der Affinitätsgrad, wie man diesen Ausdruck in der Chemie versteht, etwas anderes ist, als der durch die elektrolytische Dissociation bestimmte Affinitätsgrad".

Der Verf. gehört hiernach zu der leider noch recht zahlreichen Klasse von Chemikern, die über die fragliche Theorie urteilen, ohne sie zu kennen. Abgesehen

von der Unzulässigkeit der Annahme, dass die Nitrate und die Hydroxyde proportional dissociiert seien, hat er vollkommen übersehen, dass es sich um heterogene Gleichgewichte handelt, bei denen die Löslichkeit der beteiligten Hydroxyde die entscheidende Rolle spielt. *W. O.*

---

79. Über die Elasticität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung von A. Winkelmann und O. Schott (Wied. Ann. **51**, 697—729. 1894). Die Untersuchung der genannten beiden Eigenschaften ergab, dass diese sich additiv auf die Bestandteile des Glases beziehen lassen, so dass für ein beliebiges Glas von nicht allzu abnormer Zusammensetzung die Elastizität sich auf 3 Prozent, die Zug- und Druckfestigkeit auf 8 Prozent vorausberechnen lässt, wenn die chemische Zusammensetzung gegeben ist. *W. O.*

---

80. Über das spezifische Drehungsvermögen der aktiven Stoffe in Lösung von A. Aignan (A. ch. ph. (7) **1**, 433—463. 1894). Die Arbeit enthält eine Zusammenfassung von Ergebnissen des Verf., über die nach anderer Quelle zum Teil schon früher (**8**, 566 ff.) berichtet worden ist, und im Anschlusse daran eine allgemeine Diskussion des fraglichen Gegenstandes, auf welche hier verwiesen werden muss. *W. O.*

---

81. Zur Lehre von der Quellung von E. Riecke (Göttinger Nachr. 1894, 1—29). Um für die Frage, wie der Muskel chemische Energie in mechanische verwandelt, eine theoretische Grundlage zu schaffen, hat der Verf. eine Theorie der Quellung ausgearbeitet, welche zunächst die Quellung eines isotropen Körpers bei gleichem Druck behandelt, worauf beliebig deformierte, elastische und anisotrope Körper, die dabei auftretenden Wärmeerscheinungen und die damit ausführbaren Kreisprozesse untersucht werden. Ein Auszug aus der ausgedehnten, vorwiegend mathematischen Arbeit erscheint nicht wohl ausführbar. *W. O.*

---

82. Über eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft des Daniell-Elementes und dem Verhältnisse des Salzgehaltes seiner Lösungen von F. Streintz (Wien. Ak. Ber. **103**, Jan. 1894, 7 S.). Aus der Theorie von Nernst (**4**, 179) folgt, dass die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes nur von dem Verhältnis der Konzentrationen der beiden Sulfate abhängen kann, da sowohl die Dissociationen wie auch die Wanderungsgeschwindigkeiten bei beiden gleich sind. Die Versuche des Verf. bestätigen diesen Schluss vollkommen; die elektromotorischen Kräfte sind, wenn k das Verhältnis Zink: Kupfer ist, für

$k =$	1	2	8	32	$^1/_2$	$^1/_8$	$^1/_{32}$
$\pi =$	1·1136	1·1061	1·0982	1·0917	1·1193	1·1260	1·1425

Die Zahlen lassen sich durch die Formel $\pi = A - B \log K$ darstellen, die gleichfalls aus der Theorie folgt. Der theoretische Faktor B (bei vollkommener Dissociation) ist 0·0207; gefunden wurde 0·0177. *W. O.*

---

83. Neue Versuche zur Bestimmung der Sauerstoffkapazität des Blutfarbstoffs von G. Hüfner (Arch. f. Anat. u. Physiol. 1894, 130—176). Veranlasst durch abweichende Angaben von Bohr hat der Verf. eine Reihe sehr sorgsam durchgeführter Untersuchungen unternommen, aus denen er den Schluss zieht, dass in der That im Rinderblut nur eine wohldefinierte Art Hämoglobin vorkommt, für welche unabhängig von der Herstellung die Lichtabsorption sowie die Kohlenoxydkapazität konstant ist. Die Arbeit hat ein besonderes Interesse nach der Seite der Versuchstechnik, auf deren Einzelheiten allerdings hier nur verwiesen werden kann. *W. O.*

---

84. Eine Revision des Atomgewichts des Baryums. II. Die Analyse des Baryumchlorids von Th. W. Richards (Proc. Amer. Acad. **29**, 55—91. 1893). In Fortsetzung seiner früheren (**11**, 704) Arbeit hat sich der Verf. mit der Analyse des Chlorbaryums beschäftigt. Die Untersuchung ist in der gleichen breit angelegten Weise ausgeführt, wie die frühere. Chlorbaryum ist beim Glühen an der Luft nicht so beständig, wie Marignac angegeben hat, sondern verliert Chlor; in Chlorwasserstoff geglüht bleibt es völlig neutral. Das Wasser ist bei 400° völlig fortgegangen, wenigstens findet bis 900° kein weiterer Verlust statt.

Es wird zunächst über einige Versuche zur Umwandlung von Chlorbaryum in Baryumsulfat berichtet. Ein schwer zu vermeidender Fehler ist die Okklusion von Chlorbaryum. Der Verf. legt wegen der ungünstigen Multiplikation der Versuchsfehler keinen Wert auf das Resultat, 100 $BaCl$ gleich 112·073 $BaSO_4$, obwohl das entsprechende Atomgewicht $Ba = 137{\cdot}43$ der Wahrheit nahe kommt.

Alsdann werden eingehende Mitteilungen über die Löslichkeit des Chlorsilbers gemacht; es wurden Zahlen gefunden, die mit denen von Kohlrausch und Rose (**12**, 234) gut übereinstimmten. In Silbernitrat ist Chlorsilber praktisch unlöslich, wie das nach den Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten war.

Die endgültigen Bestimmungen bestehen aus drei Serien $BaCl_2 : 2AgCl$, welche Atomgewichte zwischen 137·417 und 137·481, Mittel 137·428, 137·446 und 137·444 gaben. Ferner sind vier Serien $BaCl_2 : 2Ag$ durchgeführt worden, aus denen $Ba = 137{\cdot}419$, 137·445, 137·449 und 137·445 folgt. Die Versuche mit Brombaryum hatten im Mittel 137·434 ergeben. Als allgemeines Mittel nimmt der Verf. an

$$Ba = 137{\cdot}441.$$

Die benutzten Atomgewichte sind $O = 16{\cdot}000$, $Br = 79{\cdot}955$, $Cl = 35{\cdot}456$, $H = 1{\cdot}0075$, $Ag = 107{\cdot}930$, $S = 32{\cdot}065$. *W. O.*

---

85. Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentin-, Chlorit- und Glimmergruppe von R. Brauns (N. Jahrb. f. Mineral. 1894, I, 205—244). In Anknüpfung an eine Kritik der Versuche von Clarke und Schneider, die auf eine Konstitutionsbestimmung auf Grund des Verhaltens der Mineralien gegen gasförmigen Chlorwasserstoff u. s. w. abzielen, giebt der Verf. eine Anzahl auf den gleichen Punkt gerichteter Betrachtungen. Ein Auszug aus denselben lässt sich schwerlich geben, weshalb auf die interessanten Ausführungen des Originals verwiesen werden muss. *W. O.*

---

86. Über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser und wässerigen Lösungen von P. Steiner (Wied. Ann. **52**, 275—300. 1894). Mittels des vom Ref. angegebenen Apparates wurde die Absorption des Wasserstoffs in verschiedenen Lösungen der Salze KCl, KNO_3, $NaCl$, K_2CO_3, $NaNO_3$, Na_2CO_3, N_2SO_4, $LiCl$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und Rohrzucker untersucht. Aus den Ergebnissen wurde die äquivalente Depression, die Verminderung der Absorption durch Wasser, dividiert durch den Äquivalentgehalt m der Lösung berechnet, die nachstehend angegeben ist.

	$m=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$LiCl$	360	309	279	254	233	—	—	—	—	—
KNO_3	470	359	303	269	—	—	—	—	—	—
$^1/_3 AlCl_3$	440	372	331	297	268	243	222	—	—	—
KCl	460	381	333	296	266	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	470	387	341	300	269	243	223	—	—	—
$^1/_2 CaCl_2$	460	390	344	308	276	250	229	—	—	—
$NaCl$	460	405	369	334	296	262	—	—	—	—
$^1/_2 MgSO_4$	520	432	381	342	306	277	—	—	—	—
$^1/_2 ZnSO_4$	520	437	385	344	304	275	—	—	—	—
$^1/_2 Na_2SO_4$	620	513	446	391	—	—	—	—	—	—
$^1/_2 K_2CO_3$	660	545	458	394	344	302	268	239	214	192
$^1/_2 Na_2CO_3$	660	543	458	395	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	630	603	576	—	—	—	—	—	—	—

Alle Zahlen sind mit 10^{-5} zu multiplizieren. Die Werte für $m=0$ sind extrapoliert. Die Kurven für die Salze sind gekrümmt, Rohrzucker hat dagegen eine geradlinige Kurve. Für analoge Salze sind die Kurven parallel, so dass die Zahlen additiv in Bezug auf die Ionen sind.

Beim Vergleich mit der Kohlensäure nach Setschenow zeigt sich ein bemerkenswerter Parallelismus.

Eine theoretische Einsicht in die Vorgänge liess sich nicht erzielen. Die Beeinflussung durch die Salze ist zu gross, als dass man das Gesetz der unabhängigen Löslichkeit als gültig ansehen dürfte. Der grosse Unterschied zwischen den Elektrolyten und dem Nichtelektrolyt Rohrzucker deutet auf den Einfluss der Ionen. *W. O.*

---

87. Über die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen von F. Mylius und O. Fromm (Ber. **27**, 630—651. 1894). Der bekannte schwarze Niederschlag, welchen man beim Eintauchen von Zink in verdünnte Silberlösungen erhält, besteht aus Silber und Zink in wechselnden Verhältnissen und muss als eine Legierung der beiden Metalle aufgefasst werden. Ebenso verhalten sich Lösungen von Kupfer und Gold, ebenso die Platinmetalle. Blei, Zinn und Kadmium werden fast rein und zinkfrei abgeschieden. Kadmium giebt mit Silber- und Kupferlösungen Legierungen von wechselnder Zusammensetzung, mit Goldlösungen entsteht konstant graues $AuCd_3$. Ebenso wurde ein Kupferzinn Cu_3Sn wahrscheinlich gemacht. Andere Metalle, z. B. Silber und Gold werden ebenfalls zinnhaltig gefällt, doch sind die Niederschläge quantitativ analysiert worden. Blei und Kupfer geben als fällende Metalle ähnliche Erscheinungen.

Zur Erklärung dieser Vorgänge weisen die Verf. auf eine Reihe ähnlicher älterer Beobachtungen hin. „Das im Sinne der gewöhnlichen Vorstellung galvanisch

niedergeschlagene Kupferteilchen befindet sich im Kontakt mit Zink, es ist umgeben von einer sehr konzentrierten Zinksulfatlösung, während das Kupfer aus der unmittelbaren Umgebung entfernt ist. Das Kupferteilchen wird sich daher mit einer Schicht Zink umgeben, welches sich damit legiert; es wird sich mit Zink völlig sättigen, so dass es endlich die elektromotorische Kraft des Zinks erlangt. Jetzt hört die Fällung des Zinks auf." Hierzu hätte der Ref. vielleicht nur noch ergänzend hinzuzufügen, dass man sich die Vorgänge nicht nacheinander, sondern gleichzeitig erfolgend zu denken hat, so dass nicht erst Kupfer und dann Zink, sondern (nachdem Zinksalz zugegen ist) Legierung selbst gefällt wird.

Die elektrolytisch gefällten schwarzen Niederschläge aus verdünnten Lösungen enthalten oft Wasserstoff okkludiert. Kupferwasserstoff entsteht nicht auf elektrolytischem Wege. Die schwarzen Niederschläge müssen als allotrope Metallmodifikationen angesehen werden. *W. O.*

---

88. Über thermische Widerstandskoëffizienten verschiedener Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung von A. Winkelmann und O. Schott (Wied. Ann. **51**, 730—746. 1894). Aus der Betrachtung der für die Widerstandsfähigkeit eines Körpers gegen Bruch bei plötzlicher Temperaturänderung massgebenden Grössen definieren die Verf. auf Grund vereinfachender Voraussetzungen den thermischen Widerstandskoëffizienten F gemäss der Gleichung

$$F = \frac{P\sqrt{\varkappa}}{E\alpha\sqrt{sc}},$$

wo P die Zugfestigkeit, $\varkappa$ die Wärmeleitfähigkeit, E der Elasticitätskoëffizient, α der Wärmeausdehnungskoëffizient, c die spezifische Wärme und s das spezifische Gewicht bezeichnet. Je grösser F ist, desto erheblichere Temperaturdifferenzen sollen ohne Springen ertragen werden.

Die Formel wird für eine Anzahl Gläser geprüft, indem die erforderlichen Koëffizienten bestimmt werden; für den thermischen Widerstandskoëffizienten folgen darnach Werte, die von 1·17 bis 4·84 gehen.

Um die Ergebnisse der Rechnung einigermassen mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden Würfel von 1 und 2 cm Seite erwärmt und plötzlich in kaltes Wasser getaucht. Die Temperatur, bei welcher die ersten Sprünge auftraten, schwankte zwischen 110° und 32°. Die Reihenfolge der experimentellen Widerstandsfähigkeit stimmt bis auf einen Fall, der noch nicht aufgeklärt ist, mit der des thermischen Widerstandskoëffizienten überein. *W. O.*

---

89. Eine Löslichkeitsisotherme für Chlornatrium und Quecksilberchlorid in Essigäther von C. E. Linebarger (Amer. Chem. Journ. **16**, 214—216. 1894). Wenn zu irgend einer Lösung von Quecksilberchlorid in Essigäther Chlornatrium im Überschuss gesetzt wird, so lösen halb so viele Mole des letzteren auf, als von dem ersteren vorhanden sind; Kochsalz selbst ist in Essigäther nahezu unlöslich (0·037 Mol auf 100 Mol Ester). Quecksilberchlorid, das ziemlich unlöslich ist (von 15·4 Mol bei 0° bis 16·3 Mol bei 50° auf 100 Mol Ester), zeigt gegenüber beschränkten Mengen von Chlornatrium ein viel verwickelteres Verhalten, indem seine Löslichkeit bei steigendem Gehalt an Chlornatrium abnimmt (bis 1·6 Mol

NaCl) und dann wieder wächst. Daher bestehen, wie der Verf. schliesst, in einem bestimmten Gebiete zwei verschiedene Löslichkeiten des Chlornatriums in Lösungen von Quecksilberchlorid; dem Ref. scheint dieser Schluss zweifelhaft, da die Sättigung in Bezug auf das Chlornatrium nicht erwiesen ist. *W. O.*

---

90. Untersuchungen über die Oxydationserscheinungen und die chemischen Eigenschaften der Gase von F. C. Philipps (Amer. Chem. Journ. **16**, 163—187 und 255—277. 1894). Um womöglich qualitative Reaktionen zur Unterscheidung verschiedener Gase, an denen ein empfindlicher Mangel besteht, aufzufinden, hat der Verf. eine Anzahl von Reagentien auf ihr Verhalten gegen Gase untersucht. Zunächst hat er sich mit der Oxydation der mit Luft gemischten verbrennlichen Gase durch feinzerteilte (auf Asbest niedergeschlagene) Metalle beschäftigt und folgendes gefunden.

Die Oxydationstemperatur hängt wesentlich von dem festen Körper ab. Bei der Oxydation lassen sich oft zwei Phasen beobachten: die der schwachen und die der starken oder schnellen Oxydation; beide sind oft nur durch ein ganz geringes Temperaturintervall getrennt.

Bei den Kohlenwasserstoffen kann auch die Oxydationstemperatur in Gegenwart desselben festen Körpers in ziemlich weiten Grenzen verschieden sein.

Die Paraffine sind gegen die Oxydation am beständigsten; alsdann folgen Acetylen und Kohlenoxyd; die Olefine werden am leichtesten oxydiert.

In den homologen Reihen sind die ersten Glieder die beständigeren. Wasserstoff nimmt eine ausgezeichnete Stellung insofern ein, als es allein durch Palladiumasbest schon in der Kälte oxydiert wird.

Wenn Luft im Überschuss ist, so entsteht bei der Oxydation nur Kohlendioxyd und Wasser, auch wenn ein Teil des Kohlenwasserstoffes der Oxydation entgeht. Ist der Kohlenwasserstoff im Überschuss, so kann Kohlenoxyd entstehen.

Die oxydierende Wirkung verschiedener Metalle erfolgt nach der Ordnung: Osmium, Palladium, Platin und Ruthenium, Iridium, Rhodium, Gold. Die Menge des Metalls auf dem Asbest ist von geringer Bedeutung.

Der zweite Teil der Abhandlung enthält Untersuchungen über die Reaktionen zwischen Gasen und flüssigen oder festen Stoffen. Wasserstoff reduziert Lösungen von Palladiumchlorür, Platinchlorid, ammoniakalische Silberlösungen, Kalium-Ruthenat, Kalium-Permanganat; eine grosse Anzahl anderer Oxydationsmittel blieb unverändert. Keine Reaktion erfolgt schnell und präzise.

Die Reduktion einiger Chloride findet bei den nachstehenden Temperaturen statt: Rutheniumchlorid bei 190°, Goldchlorid bei 150°, Rhodiumchlorid bei 200°, Platinchlorid unter 80°, Palladiumchlorid in der Kälte, Silberchlorid 270°—280°, Silberbromid 330°—360°, Silberjodid 350°—370°; Quecksilberjodid verflüchtigt sich ohne Reduktion.

Methan wurde von fast keinem Oxydationsmittel angegriffen. Die einzigen solchen waren Kalium-Ruthenat, das langsam, und Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure, welches augenblicklich wirkt. Die Reduktion der Chloride erfordert eine viel höhere Temperatur: Silberchlorid bei 400°, Bromid bei 440°; das Jodid wird nicht reduziert.

Ganz ebenso wie Methan verhielten sich die anderen gesättigten Kohlenwasserstoffe, so dass sie durch Oxydationsmittel nicht unterschieden werden können.

Äthylen wird leichter oxydiert. Wirksam erwiesen sich in Lösung Chlorpalladium (schnell), Chlorgold (langsam), Chlorruthenium, Kaliumpermanganat, Osmiumsäure, Kaliumruthenat. Propylen verhält sich ähnlich, wird aber weniger leicht angegriffen, leichter dagegen Isobutylen, während Trimethylen wieder beständiger ist; insbesondere wird es von neutralem Kaliumpermanganat nicht angegriffen.

Kohlenoxyd wird durch Chlorpalladium, -platin, -gold, -iridium oxydiert; ebenso wirkt alkalische Goldlösung, ammoniakalische Silberlösung, Kaliumruthenat, Kaliumpermanganat, Osmiumsäure, rauchende Salpetersäure. Auch Eisenchlorid wird langsam zu Chlorür reduziert. *W. O.*

---

91. Das Gesetz der thermodynamischen Einheit von J. von Kowalski (Journ. de Phys. (3) **3**, 159—162. 1894). In Anknüpfung an den Gedanken von van der Waals, die reduzierte Zustandsgleichung betreffend, spricht der Verf. den allgemeinen Satz aus: Die charakteristische Gleichung eines Gebildes von n verschiedenen Stoffen zwischen $n + 3$ Parametern ist von der Natur dieser Stoffe unabhängig, falls nur die Parameter in spezifischen Einheiten ausgedrückt sind.

Zur Prüfung des Satzes an ternären Mischungen aus zwei für sich nicht mischbaren Bestandteilen, die durch einen dritten Stoff, der mit beiden in allen Verhältnissen mischbar ist, zu einem homologen Gemisch vereinigt werden können, benutzt der Verf. die Versuche von Pfeiffer (**9**, 444), deren Quelle übrigens nicht angeführt wird. Sind zwei Körper a und A gegeben, welche durch einen dritten c mischbar gemacht werden, so giebt es eine bestimmte Menge q von c (deren Volum u sei), welche 1 g der Flüssigkeit a mit $(m-1)$ g der Flüssigkeit A mischbar macht. Sind v und V die spezifischen Volume von a und A, so ist das „orthobarische" Volum von 1 g des Körpers a, wenn er durch c eben in a auflösbar gemacht worden ist, gleich

$$w = v + (m-1)\,V + u,$$

wenn von den Volumänderungen bei der Mischung abgesehen wird.

Ferner giebt es eine kritische Menge Q der Flüssigkeit c, welche, zu der Einheit von a gefügt, diese in allen Verhältnissen mit A mischbar macht; gleichen Verhältnissen $\frac{q}{Q}$ entsprechen dann, im Sinne der oben angedeuteten Analogie, korrespondierende Zustände der Mischung, und die zugehörigen orthobarischen Volume verschiedener Körper müssen in Proportion stehen.

Aus den Angaben von Pfeiffer, die zu anderen Zwecken bestimmt wurden, lässt sich das zur Menge Q gehörige Volum nicht entnehmen; der Verf. hat daher die Rechnung so geführt, dass er von einem Normalkörper (Methylvalerat) ausgehend, das Verhältnis der orthobarischen Volume, die einem bestimmten Wert von $\frac{q}{Q}$ entsprechen, für diesen und die anderen Stoffe bestimmte; ist der Satz von den korrespondierenden Zuständen richtig, so muss dieses Verhältnis unabhängig von dem Werte von $\frac{q}{Q}$ sein. Dies findet sich nun in der That bestätigt, wie die nachfolgende Tabelle ausweist:

	$\frac{q}{Q}$ = 0·25	0·375	0·50	0·625	0·75	0·875
Propylformiat	0·58	0·56	0·55	0·65	—	0·59
Butylformiat	0·76	0·73	0·74	0·71	0·70	0·70
Propylacetat	0·82	0·80	0·78	0·80	0·80	0·77
Methylpropionat	—	0·27	—	—	0·25	—
Äthylpropionat	0·67	0·64	0·64	0·65	0·64	0·64
Propylpropionat	1·31	1·33	1·34	1·35	1·37	1·38
Methylbutyrat	0·68	0·67	0·67	0·68	0·70	0·73
Äthylbutyrat	1·29	1·30	1·31	1·32	1·31	1·34

Die Abweichungen glaubt der Verf. Versuchsfehlern zuschreiben zu müssen. Jedenfalls ist die erhaltene Übereinstimmung so gut, dass eine möglichst genaue Wiederholung der Versuche wohl lohnend erscheint. *W. O.*

---

92. Umwandlung mechanischer Energie in chemische. 3. Teil: Wirkung scherenden Zwanges (Fortsetzung) von Carey Lea (Phil. Mag. **37**, 470—475. 1894). Im Anschluss an die Versuche, über die früher (**3**, 375) berichtet worden ist, hat der Verf. Zersetzungen durch Reibung in einem porzellanenen Mörser bei folgenden Stoffen nachgewiesen: Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Ferricyankalium, Kaliumeisenalaun, Chlorgoldnatrium, Silberkarbonat, Silbersulfit. Kupferchlorid zeigte keine Reduktion.

Goldhydroxyd, welches eine endothermische Verbindung ist, wird sehr leicht reduziert, ebenso Kaliumpermanganat. *W. O.*

---

93. Über die molekulare Polymerisation der Flüssigkeiten von Ph.-A. Guye (Arch. sc. phys. nat. (3) **31**, 164—180. 1894). In der Fortsetzung früherer Betrachtungen bemerkt der Verfasser, dass die Dampfdruckkurven solcher Flüssigkeiten, die sich in einfachem Molekularzustande befinden, sich niemals schneiden; anormale Flüssigkeiten, wie Wasser, Essigsäure, die Alkohole schneiden dagegen die Kurvenschar der normalen Flüssigkeiten. Die Thatsache rührt daher, dass der Dampfdruck eine Funktion des Flüssigkeitszustandes ist (Allgem. Chemie I, 325), und vorhandene Änderungen desselben zur Anschauung bringt.

Um dies Verhältnis zahlenmässig darzustellen, benutzt der Verf. die Dampfdruckformel von van der Waals $\log p_c - \log p = f\frac{T_c - T}{T}$, wo der Index c die kritischen Werte angiebt. Der Faktor f ergiebt sich für einfache Flüssigkeiten nahe gleich 3; im Mittel 3·06 zwischen 2·81 und 3·25 für 16 Flüssigkeiten. Komplexe Flüssigkeiten geben abweichende und inkonstante Werte, so Methylalkohol zwischen 3·56 und 3·77, Essigsäure zwischen 3·36 und 3·49 u. s. w. Stoffe indessen, welche zwar komplex sind, diesen Zustand aber bis zur kritischen Temperatur behalten, können den normalen Wert um 3·0 zeigen; so hat Wasser 2·90—3·06 oder 3·20—3·24, je nach den verschiedenen Beobachtern. *W. O.*

---

94. Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Stoffe von H. Lescoeur (A. ch. ph. (7) **2**, 78—117. 1894). Die Untersuchungen

sind nach früher (**7**, 94) beschriebenen Methoden durchgeführt worden, und beziehen sich auf die Salze $MgCl_2$, $ZnCl_2$, WCl_2, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $CuCl$, $BaBr_2$, $MgBr_2$, $CdBr_2$, $ZnBr_2$, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, NaJ, LiJ, BaJ, MnJ_2, FeJ_2. Die Einzelheiten müssen in der Abhandlung nachgesehen werden. *W. O.*

---

95. Der Siedepunkt homologer Verbindungen. 1. Teil, einfache und gemischte Äther. Von J. Walker (Journ. Chem. Soc. 1894, 193—202). Nach einem Überblick über die bisher vorgeschlagenen Formeln, die für den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Siedepunkt aufgestellt worden sind, giebt der Verf. folgenden einfachen Ausdruck:

$$T = a M^b,$$

wo T der Siedepunkt in absoluter Zählung und M das Molekulargewicht ist; a und b sind zwei Konstanten, welche in einer homologen Reihe denselben, in verschiedenen Reihen aber verschiedene Werte haben. Für die berechneten Reihen (es wurden die Messungen von Dobriner, L. A. **243**, 1, und von Pinette, L. A. **243**, 32 verwendet) ergaben sich folgende Werte der Konstanten:

Methyläther	31·37	0·5341
Äthyläther	30·42	0·5372
Propyläther	31·40	0·530
Butyläther	32·68	0·5216
Heptyläther	37·46	0·4954
Oktyläther	40·66	0·480
Symmetrische Äther	32·86	0·520
Phenyläther	57·60	0·425
o-Xylyläther	53·22	0·438
m-Xylyläther	56·45	0·429
p-Xylyläther	54·95	0·434

Die Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung ist befriedigend und die Abweichungen bleiben innerhalb eines Grades. Nur im Falle der Methylverbindungen treten sehr viel grössere Differenzen auf, die in einem Falle bis auf 9° ansteigen.

Logarithmiert man die obige Gleichung, so kommt

$$\log T = \log a + b \log m$$

und nach dem Differenzieren

$$dT/T = b\, dM/M$$

oder

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = b\, \frac{M_1 - M_2}{M_1},$$

welche Beziehung schon früher in einer unveröffentlicht gebliebenen Arbeit von C. J. Burton angegeben worden ist.

Wird die logarithmische Formel auf zwei verschiedene Glieder einer homologen Reihe angewendet, so kommt:

$$\log T_1 - \log T_2 = b\,(\log M_1 - \log M_2).$$

Auch hier weist der Verf. eine recht gute Übereinstimmung zwischen Formel und Versuch nach. *W. O.*

---

96. Die Molekularformel einiger Flüssigkeiten, nach ihrer molekularen Oberflächenenergie bestimmt von E. Aston und W. Ramsay (Journ. Chem. Soc. 1894, 173). Gemäss der früher (**12**, 433) beschriebenen Methode haben die Verf. einige weitere Stoffe untersucht. Phenol erwies sich als komplex; bei höherer Temperatur gingen die zusammengesetzten Molekeln in einfachere über, wie dies bei den Alkoholen beobachtet war. Brom ergab sich nahezu normal, d. h. der Formel Br_2 entsprechend. Salpetersäure besteht zum grössten Teile aus Molekeln $H_2N_2O_6$, zerfällt aber etwas bei steigender Temperatur. Sehr auffällig war das Ergebnis mit Schwefelsäure; die Molekularformel derselben ergab sich zu $(H_2SO_4)_{32}$. Die Verf. halten indessen einen solchen Wert nicht für unmöglich. Oberhalb 130° findet ein starker Zerfall dieser Komplexe statt. Phosphor war sehr schwer zu untersuchen; die erhaltenen Ergebnisse stimmen auf die gewöhnliche Formel P_4. Chlorpikrin ist monomolekular. *W. O.*

---

97. Strahlungsempfindlichkeit von Gelatine-Trockenplatten in absolutem Mass von H. Ebert (Eders Jahrbuch 1894, 14—17). Mit Hilfe einer Hefnerlampe, deren Gesamtstrahlung in absolutem Mass von E. Wiedemann und von Tumlirz bestimmt worden ist, belichtete der Verf. unter Einschaltung bestimmter Blenden aus gemessener Entfernung Bromsilbergelatineplatten. Es ergab sich, dass die zur Erzeugung eines sichtbaren Eindruckes erforderliche Energiemenge sehr klein ist; wenn auf ein Quadratcentimeter 1000 Ergs gewirkt haben, so tritt beim Entwickeln eine vollkommen deutliche Schwärzung ein, und bei 5000 Ergs ist bereits das Maximum der Schwärzung erreicht. *W. O.*

---

98. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen. Beitrag zum Kapitel der Abhängigkeit der chemischen Reaktionen von der Natur des Lösungsmittels von R. Otto (Journ. für prakt. Chemie **49**, 378—392. 1894). In einer früheren Abhandlung hat der Verfasser auf einige Fälle hingewiesen, in denen der Eintritt chemischer Vorgänge sich von der Anwesenheit gewisser „indifferenter" Stoffe abhängig zeigte; insbesondere trat ein Einfluss des Wassers, wie er bei vielen Reaktionen bemerkt worden ist, auch hier hervor. In der Fortsetzung dieser Versuche hat sich nun herausgestellt, dass es sich nicht immer um eine blosse Wasserwirkung handelt; es ergaben sich vielmehr ganz unerwartete und gegen die bisherigen Analogien verstossende Verhältnisse. So ist z. B. Benzolsulfochlorid durch Schwefelwasserstoff für sich nicht reduzierbar, wohl aber in alkoholischer Lösung; in Äther ist es schwerer reduzierbar, und zwar wird die Reduktion durch die Gegenwart von Wasser erleichtert. Soweit scheint alles in Ordnung. In Methylalkohol wird aber das Chlorid nicht nur nicht leichter, wie zu erwarten wäre, sondern überhaupt nicht reduziert, was gegen alle Analogien verstösst.

Der Verf. hat ausser diesem Falle noch eine Anzahl weiterer untersucht, die indessen sich meist normal gezeigt haben: in Wasser und Alkohol erfolgt die Reaktion leicht, in Chloroform und Benzol schwer oder gar nicht. *W. O.*

Bücherschau.

Photochemische Studien von R. E. Liesegang. Heft 1, 48 S. Düsseldorf, Ed. Liesegang. 1894. Mk. 1.—.

In sehr dankenswerter Weise hat der Verfasser sich bemüht, das Interesse der Forscher auf die vielfach noch dunklen Vorgänge der Photochemie zu lenken, und zunächst folgende Fragen behandelt:

Sind die Silbersalze lichtempfindlich, d. h. ist die Zersetzung derselben im Licht ein primärer oder sekundärer Vorgang? Der Verf. weist darauf hin, dass ganz trockenes Chlorsilber nicht lichtempfindlich ist, und erwägt die Annahme, dass seine Zersetzung bei Gegenwart von Wasser nicht auf einer durch das Licht entstehenden „Abstossung" zwischen Chlor und Silber, sondern auf einer hervorgerufenen „Anziehung" zwischen Chlor und dem Wasserstoff des Wassers beruhen könnte. Dem gegenüber kann der Ref. allerdings nur auf seinen wiederholt betonten Standpunkt bezüglich der Unerspriesslichkeit der mechanistischen Hypothesen überhaupt hinweisen.

Weitere Kapitel beziehen sich auf „Lichtgerbung", Negativstärkung durch Wärme, die Theorie der chemischen Entwicklung, Elektrolyse und Photolyse, Mechanik der Photolyse, naszierendes Silber u. s. w.

Wenn auch in diesen Mitteilungen mehr Anregungen, als eingehende Untersuchungen gegeben sind, und die theoretischen Anschauungen des Verf. nicht immer ohne Widerspruch bleiben dürften, so wird auch dem Leserkreis der Ztschr. die Kenntnisnahme dieser Studien von Interesse und Nutzen sein. Ist doch in der That die Photochemie gegenüber den anderen Gebieten der allgemeinen Chemie stark zurückgeblieben. Bei der ausserordentlichen biologischen und technischen Bedeutung dieses Gebietes kann nur gewünscht werden, dass bald eine erfolgreiche Arbeit darin beginnen möge. *W. O.*

Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, herausgegeben von A. Wilke und Dr. W. Borchers. Monatlich ein Heft zu Mk. 1.—. Halle a. S., W. Knapp.

Nachdem in den letzten Jahren die wissenschaftliche Elektrochemie auf Grundlage der Theorien von van't Hoff und Arrhenius, insbesondere durch die grundlegenden Arbeiten von W. Nernst, sich unerwartet schnell aus langem Knospenzustande zu voller Blüte entwickelt hat, ist es von Interesse zu sehen, wie in den Kreisen der Technik gleichfalls sich die Überzeugung geltend macht, dass hier ein Gebiet von grösster Bedeutung zur Entwicklung reif ist. Dem zum Zeichen sind gleichzeitig zwei Zeitschriften entstanden (vgl. das folgende Referat), die sich die Pflege desselben zur Aufgabe machen. Wenn sie auch wesentlich technischen Inhaltes sind, so ist doch die Kenntnisnahme der technischen Entwickelung auch für den wissenschaftlichen Forscher von grosser Bedeutung. Die Technik stellt ihre Experimente im grossen an, und dabei treten häufig Erscheinungen auf, die im Laboratorium sich der Beobachtung entziehen, und deren Kenntnis für den Forscher dennoch häufig von grösster Wichtigkeit ist. Auf den Inhalt der neuen Zeitschrift wird in solchem Sinne voraussichtlich häufig in den Referaten einzugehen sein.

Die Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie ist gleichzeitig das Organ der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft. *W. O.*

Elektrochemische Zeitschrift. Organ für das Gesamtgebiet der Elektrochemie, Elektrometallurgie, Galvanoplastik und Galvanostegie. Herausgegeben von N. von Klobukoff, Redakteur Dr. A. Neuburger. Fischers technologischer Verlag, Berlin. Jährl. Mk. 12.—.

Als Ausdruck für die schnell anwachsende Bedeutung, welche die Elektrochemie für die Technik gewinnt, sind nahezu gleichzeitig zwei Zeitschriften erschienen, welche sich die Pflege der technischen Elektrochemie zur Aufgabe gestellt haben (vgl. S. 573). Die vorliegende bringt ein ungemein reiches Mitarbeiterverzeichnis, welches die grosse Ausdehnung des Interesses für das fragliche Gebiet beweist; von dem Inhalte der bisher erschienenen beiden Nummern ist besonders interessant ein Bericht über eine am 12. März im preussischen Abgeordnetenhause gepflogene Verhandlung, Lehrstühle der Elektrochemie an den preussischen technischen Hochschulen betreffend, die vom Abgeordneten Böttinger angeregt worden war, und in welcher sich die Regierung bezüglich der Frage entgegenkommend aussprach. Nachdem die Leser der Zeitschrift die schnelle Entwicklung der wissenschaftlichen Elektrochemie in den letzten Jahren vor ihren Augen haben stattfinden sehen, wird es von nicht geringem Interesse sein, das Eindringen der neuen Anschauungen in die Technik, und die daraus unzweifelhaft zu erwartenden neuen Anregungen zu verfolgen, und in diesem Sinne ist auch diesem Unternehmen das beste Gedeihen zu wünschen. *W. O.*

Eine Theorie der Gravitation und der elektrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik von A. Korn. II. Elektrodynamik. 1. Theorie des permanenten Magnetismus und der konstanten elektrischen Ströme. Berlin, F. Dümmler's Verlag. 1894. 120 S. Mk. 3.—.

Um den Inhalt und Zweck des vorliegenden Werkes zu kennzeichnen, dienen am besten die folgenden Auseinandersetzungen, mit denen der Verfasser seine Untersuchungen einleitet.

Die Lage der Dinge in der Theorie der elektrischen Erscheinungen ist zur Zeit folgende:

1. Wir kennen die wichtigsten Endformeln, auf die uns jede Theorie der elektrischen Erscheinungen führen muss, wenn sie nicht gegen die Erfahrung verstossen soll.

2. Die Endformeln der Maxwellschen Theorie stellen die Erfahrungsthatsachen in befriedigender Weise dar.

3. Keine der bisherigen Theorien befriedigt das Postulat der Anschaulichkeit der Hypothesen; die Theorie von Maxwell, deren Hypothesen einen gewissen Anspruch auf Anschaulichkeit erheben, ist in ihrer Ableitung unannehmbar.

„Die Forderung, die sich hieraus für jeden Theoretiker im Gebiete der elektrischen Erscheinungen ergiebt, ist die, die Maxwellschen Endformeln aus anschaulichen Hypothesen in strenger Weise herzuleiten, oder, falls dies nicht gelingt, die Gruppe der Endformeln der Maxwellschen Theorie formal möglichst zu vereinfachen.

„Für eine Theorie, die Anspruch auf Anerkennung machen will, ist es eine unabweisbare Forderung, die Bewegung des Trägers der elektrischen Vorgänge wirklich zu erforschen, und wenn man Sätze der Mechanik, die wie die Lagrange-

schen Gleichungen, nicht unbedingt gültig sind, zur Grundlage nimmt, so muss man nachträglich den Beweis erbringen, dass die in der Theorie vorkommenden Bewegungen einmal möglich, und zweitens, dass sie für die als Grundlage benutzten Sätze der Mechanik wirklich gültig sind."

Indem der Verf. nun weiter darlegt, wie sich die Aufgabe dergestalt als eine hydrodynamische darstellt, erinnert er an die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Bjerknes, welche zwar etwas wie die gesuchte Beziehung ergeben haben, aber mit der grossen Schwierigkeit, dass die Analogie keine direkte, sondern eine inverse ist.

„Ist nun bereits alles versucht worden, um durch Veränderung der Daten der Probleme eine Umkehrung ihrer Resultate herbeizuführen?

„Durch Ersetzung des Zwischenmediums durch ein nach den Laméschen Gleichungen sich bewegendes elastisches Medium kann zwar die Umkehrung herbeigeführt werden, aber die Laméschen Gleichungen bedürfen selbst wieder einer sicheren Begründung, und die Annahme des idealen Nichtleiters als eines solchen elastischen Mediums bringt noch viele andere Schwierigkeiten mit sich.

„Der Versuch, den Körper, von dem der Impuls ausgeht, nicht mehr als starr anzunehmen, sondern diesem andere Eigenschaften zu geben, ist noch nicht gemacht worden, aber er ist es, welcher zum Ziele führt."

Auf die mathematischen Untersuchungen, in denen der Verf. sein Programm durchführt, kann an dieser Stelle natürlich nur verwiesen werden, doch möchte der Ref. auch hier nicht unterlassen, auf die prinzipielle Seite der Frage einzugehen, die der Verf. gestellt hat. Muss denn wirklich die Theorie der elektrischen Erscheinungen eine mechanische sein? Man pflegt zu antworten, dass nur eine mechanische Theorie die erforderliche Anschaulichkeit besitzen könne. Das mag für die gegenwärtige Zeit zugegeben werden; muss denn aber das Gebiet des Anschaulichen immer auf die mechanischen Erscheinungen beschränkt bleiben? Dem Ref. ist die Antwort nicht zweifelhaft: statt in dem bisherigen Anschauungsgebiete, das sich nach allen Seiten als zu eng erweist, zu verbleiben, soll man vielmehr darnach streben, sich in einem weiteren Gebiete die Lebendigkeit der Anschauung zu erwerben, welcher zu Liebe man sich bisher auf die mechanischen Hypothesen beschränkt hat. Und da lässt sich schon jetzt absehen, dass die natürliche Entwicklung der Wissenschaft uns unabweislich dahin führen wird, die Energie als die anschaulichste aller Grössen anzuerkennen. Denn Energieübergänge von den Aussendingen auf unsere Sinnesorgane sind der letzte Inhalt unserer inneren Erfahrungen, und es giebt daher nichts vertrauteres und daher anschaulicheres für uns, als die Energie. *W. O.*

Die Lehre von der Elektrizität von G. Wiedemann. Zweiter Band, 1126 S. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn. Preis Mk. 28.—.

Mit überraschender Schnelle ist dem unlängst (**11**, 853) angezeigten ersten Bande des grossen Werkes nunmehr der zweite gefolgt, der neben dem Abschluss des Teils über Nichtleiter die beiden ausgedehnten Abteilungen: Beziehungen zwischen Elektrizität und Wärme und Elektrochemie enthält. Für die Leser der Zeitschr. ist dieser letzte Teil naturgemäss von grösstem Interesse. Das weitschichtige Material ist wie früher in die folgenden Kapitel eingeteilt:

1. Elektrolyse, 2. Einfluss der Elektrolyse auf den Leitungswiderstand und die elektromotorische Kraft im Schliessungskreise; 3. Veränderungen der elektromotorischen Kraft der Metalle durch Einwirkung der sie umgebenden Flüssigkeiten; 4. Theorie der Elektrolyse und der Leitfähigkeit der Elektrolyte; 5. Theorie der Elektrizitätserregung beim Kontakt heterogener Körper; 6. Arbeitsleistungen und Wärmewirkungen bei den elektrolytischen Prozessen. —

Der Standpunkt des Verf. gegenüber der neuen Entwickelung der Elektrochemie ist der des vorsichtig prüfenden Mannes, der sich nicht gegen das Neue grundsätzlich abschliesst, aber keineswegs geneigt ist, alles mitzumachen, was von den vorwärts drängenden Vertretern der neuen Anschauungen angeregt wird. Dem entsprechend finden sich an vielen Stellen kritische Bemerkungen gegen dieselben. Wenn der Ref. die meisten derselben auch nicht für unwiderleglich hält, so ist doch hier nicht der Ort, eine Diskussion darüber zu eröffnen. Unter allen Umständen haben wir dem Verf. dafür dankbar zu sein, dass er durch die sehr eingehende Berücksichtigung dieser Anschauungen ein erwünschtes Zeugnis für ihre Bedeutung in der Entwickelungsgeschichte der Wissenschaft abgelegt hat.

W. O.

Die Lehre von der Wellenberuhigung von Dr. M. M. Richter. 99 S. Berlin R. Oppenheim, 1894. Preis Mk. 2.—.

Der Verf. hat mancherlei Versuche über die in der Überschrift angegebene Frage angestellt, und das praktische Resultat erhalten, dass die Ölsäure ein besonders wirksames Mittel ist, die fragliche Wirkung hervorzubringen. Die Theorie, welche er an seine Versuche knüpft, die im übrigen nichts wesentlich neues enthalten, ist völlig unklar und unwissenschaftlich (man suche z. B. die Darlegungen auf S. 76 und 77 zu verstehen), indem der Verf. sich noch nicht einmal klar gemacht hat, dass die Ausbreitung des Öls auf dem Wasser nicht durch eine von diesem ausgehende Kraft, sondern durch die grosse Oberflächenspannung des Wassers, so lange dessen Oberfläche rein ist, bedingt wird. Es hat demnach keinen Zweck, an dieser Stelle auf den übrigen Inhalt der Schrift einzugehen. *W. O.*

Leauté. Encyclopédie des Aide-Mémoire. Paris, Gauthier-Villars et fils.

Von dieser mehrfach erwähnten nützlichen Publikation sind wiederum mehrere Bände erschienen, nämlich: E. Sorel, Rectification de l'alcohol; R.-E. de Marchena, Machines frigorifiques à gaz liquéfiable; P. Minel, Electricité appliquée à la marine; und Dwelshauvers-Dery, Étude expérimentale dynamique de la machine à vapeur. Die Gegenstände der in bekannter Weise ausgeführten und ausgestatteten Büchlein liegen dem Leserkreise der Zeitschrift zu fern, als dass mehr als der Hinweis auf diese gegeben werden könnte. *W. O.*

Berichtigung.

Auf Seite 360, Zeile 4 ff. sind die Namen der Verfasser folgendermassen zu lesen:
T. E. Thorpe und J. W. Rodger.

Studien über Gasketten.

Von

Frederick J. Smale.

(Mit 5 Textfiguren.)

Inhalt:

Allgemeines; Zweck der Untersuchungen. — Theorie der Gasketten. — Versuchsanordnung. — Elektroden, Präparate etc. — Teil I: Versuche mit Elektroden von verschiedener Grösse und Beschaffenheit. — Versuche mit verschiedenen Elektrolyten. — Teil II: Versuche zur Bestimmung der absoluten Werte der Einzel-Elektroden. — Konzentrationsketten. — Kontakt-Elektrizität. — Teil III: Temperatur-Koëffizient der Gaskette. — Änderung der Lösungstension mit steigender Temperatur. — Schluss.

Allgemeines.

Die Entdeckung der Gasketten verdanken wir Grove[1]). Im Jahre 1839 fand dieser Forscher, dass Platinstreifen, die von einem Gase umgeben sind und mit ihren unteren Enden in eine Flüssigkeit tauchen, eine Polarität zeigen, die mit der Natur des angewandten Gases wechselt. Er ordnete verschiedene Gase in eine Reihe, in welcher jedes Gas gegenüber allen folgenden positiv elektrisch war. Einige Jahre später[2]) stellte Grove Versuche mit einem Element an, in dem Wasserstoff den einen und Sauerstoff den anderen Pol bildete. — Durch Verbindung mehrerer solcher Elemente zu einer Reihe gelang es ihm, eine zur Zersetzung des Wassers genügende elektromotorische Kraft zu erhalten. Gleichzeitig machte er die Beobachtung, dass der Wasserstoff ungefähr zweimal so schnell verschwand, als der Sauerstoff, woraus er schloss, dass die Entstehung eines elektrischen Stromes auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser zurückzuführen sei — die sogenannte „Chemische Theorie".

Groves Versuche wurden von Schönbein[3]) und Matteuci[4]) wiederholt, deren Untersuchungen sie den Ursprung der elektromotorischen Kraft auf eine andere Quelle zurückführen liessen: die Berührung der Metallelektroden mit Gas und Flüssigkeit. Dies ist die alte Kontakttheorie.

---

[1]) Phil. Mag. (3) **14**, 129. 1839.

[2]) Phil. Mag. **21**, 417. 1842; Phil. Trans. 1843, II, 91.

[3]) Pogg. Ann. **56**, 135—235. 1842.

[4]) Compt. rend. **7**, 741. 1838 und **16**, 846. 1843.

Bis dahin waren die Gasketten lediglich qualitativ studiert worden. Beetz war der erste, der den Gegenstand sorgfältig und gründlich bearbeitete[1]). Er wiederholte die Versuche seiner Vorgänger, stellte neue an und führte die ersten Messungen der elektromotorischen Kraft von aus verschiedenen Gasen gebildeten Ketten aus. Seine Messungen sind noch heute mustergültig, obgleich die von ihm angewandten Methoden längst veraltet sind. Während Beetz sich in seiner ersten Arbeit nicht entschieden zu gunsten der einen oder der anderen Theorie ausspricht, scheint er sich in einer späteren Arbeit[2]) der „Kontakttheorie" zuzuneigen.

Die alte „Chemische Theorie" wurde aufs neue im Jahre 1875 von Morley[3]) ins Feld geführt, der erklärte, dass die Beschaffenheit der Elektroden gar keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft haben könne, und die Entstehung des Stromes in der Wasserstoff-Sauerstoffkette auf die Verwandlung von chemischer Energie in elektrische unter Wasserbildung zurückführte.

Dies gab den Anstoss zu einer neuen Untersuchung des ganzen Gegenstandes durch Peirce[4]), in deren Verlauf dieser in der Hauptsache Beetz' experimentellen Schlussfolgerungen beistimmte, wenn auch seine Messungen von denen des Letztgenannten öfters um mehrere Hundertstel Volt abweichen.

Diese Bestätigung der Kontakttheorie veranlasste, dass sie allgemein als Erklärung für die Entstehung einer elektromotorischen Kraft an den Polen der Gaskette angenommen ward, und so ist ihre Richtigkeit als solche bis in die neuste Zeit unangezweifelt geblieben. In der That behält Prof. Wiedemann in der letzten Auflage seines ausgezeichneten Lehrbuches die „Kontakttheorie" bei. Unter Gasketten[5]) sagt er: „Alle diese Versuche zeigen deutlich, dass die elektromotorische Kraft der Gaselemente durchaus nicht einer Berührung und chemischen Reaktion zwischen zwei Gasen, z. B. dem Sauerstoff und Wasserstoff, welche sich allmählich in dem saueren Wasser der Elemente lösen und so zusammentreffen sollen, zuzuschreiben ist . . . . . Der Sitz der elektromotorischen Kraft ist an der Berührungsstelle der mit Gas beladenen Metallplatten und der Flüssigkeit. Diese Platten verhalten sich dann ganz wie Metallplatten."

---

[1]) Pogg. Ann. **77**, 503. 1849.
[2]) Wied. Ann. **5**, 1. 1878.
[3]) Phil. Mag. (5) **5**, 272. 1878.
[4]) Wied. Ann. **8**, 98. 1878.
[5]) G. Wiedemann, Elektrizität.

In den letzten Jahren haben unsere Vorstellungen von der Entstehung der elektromotorischen Kraft gleichwohl einen Umschwung erfahren. Mit der neuen Theorie des osmotischen Druckes von van't Hoff, der Dissociationstheorie von Arrhenius und dem neuen Begriff von der Lösung fester Körper, den er selbst gegeben, als Basis, entwickelte Nernst in seiner umfassenden Arbeit „Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“ [1]) eine Theorie der Entstehung der elektromotorischen Kraft in Flüssigkeitsketten, die eine einfache und plausible Erklärung von dem gab, was bis dahin eine unbestimmte und unaufgeklärte Erscheinung gewesen war. Nach dieser neuen Theorie lässt sich die elektromotorische Kraft auf die Umwandlung osmotischer resp. Volumen- in elektrische Energie zurückführen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten liefert den besten Beweis für die Richtigkeit der neuen Anschauung.

Diese neue Theorie, die bisher nur für „Flüssigkeiten“ galt, ist von Ostwald in der neuerschienenen Auflage seines Lehrbuches [2]) auf deren Analogon, die Gasketten, ausgedehnt worden.

Die Schlussfolgerungen, zu denen die neue Theorie führte, stehen in direktem Widerspruche mit den älteren Vorstellungen bezüglich der Gasketten. Sie lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen.

1. Die Beschaffenheit der Elektroden kann, wenn diese von den angewandten Elektrolyten nicht angegriffen werden, keine Wirkung auf die elektromotorische Kraft der Gaskette üben.

2. In der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette oder in einer beliebigen Gaskette, wo die beiden Gase chemisch aufeinander wirken, wird die elektromotorische Kraft unabhängig sein von der Natur des Elektrolyten. Die Spannung wird mit Säuren, Basen und Salzen ein und dieselbe sein. Ebenfalls wird die elektromotorische Kraft der Gaskette unabhängig sein von der Konzentration des Elektrolyten.

Die von Beetz, Peirce und anderen gelieferten experimentellen Daten waren nicht der Art, dass sie einen Beweis für die obigen theoretischen Folgerungen beigebracht hätten. Ich habe daher auf Anregung von Prof. Ostwald eine experimentelle Untersuchung der neuen Theorie zu erbringen versucht. Gleich an dieser Stelle wünsche ich dem Letztgenannten meinen aufrichtigsten Dank für das ständige freundliche Interesse, mit dem er meiner Arbeit von Anfang bis Ende gefolgt ist, und

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129. 1889.

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1. S. 895.

für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Hinweise, mit denen er mich unterstützt hat, auszusprechen.

Allgemeine Theorie der Gasketten.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die Theorie der Gasketten nur eine Erweiterung der Theorie der Flüssigkeitsketten ist, die Nernst geliefert hat. Die theoretischen Erwägungen, die dieser Theorie zu Grunde liegen, finden sich ausführlich gegeben in Nernsts Originalarbeit „Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“[1]), sowie in der jüngsten Auflage von Ostwalds Lehrbuch[2]), und ganz kürzlich erst[3]) sind die Grundprinzipien der neuen Theorie klar und folgerecht von Goodwin dargelegt worden. Es ist daher überflüssig, diese Grundprinzipien hier zu erörtern, es ist nur nötig, von den so gewonnenen Fundamentalbegriffen Anwendung auf die Gaskette zu machen.

Nernst war der erste, der zwischen umkehrbaren und nichtumkehrbaren Elektroden unterschied. Unter den letzteren versteht man solche Elektroden, deren Beschaffenheit sich ändert, wenn man den Strom in umgekehrter Richtung durch sie schickt; unter den ersteren solche, die bei einer Umkehrung des Stromes konstant bleiben.

In einer vor ungefähr einem Jahre erschienenen Arbeit über „die elektromotorischen Kräfte der Polarisation“ hat Le Blanc[4]) gezeigt, dass der Vorgang der Wasserbildung in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ein umkehrbarer ist. Wir dürfen daher von vornherein davon absehen, uns mit der Beschaffenheit der Metallelektroden, in denen das Gas okkludiert ist, zu beschäftigen, und haben allein das Gas, das sie umgiebt, zu betrachten.

Betrachten wir zuerst, als die kleinsten theoretischen Schwierigkeiten bietend, den Fall der Wasserstoff-Chlor-Gaskette, in welcher Chlorwasserstoff als Elektrolyt dient. In einer derartigen Kette geht Wasserstoff auf der einen Seite, Chlor auf der anderen Seite in Lösung, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Tendenz des Wasserstoffs resp. Chlors, in Lösung zu gehen, — der Lösungstension Nernsts, oder dem Lösungsdruck Ostwalds — einerseits, und dem osmotischen Druck der Chlorwasserstofflösung, der der Auflösung des Gases entgegenstrebt, andererseits hergestellt hat. Der Wasserstoffpol ist negativ, der Chlor-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 150. 1889.
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, S. 825.
[3]) Diese Zeitschr. **13**, 583. 1894.
[4]) Diese Zeitschr. **12**, 351. 1893.

pol positiv geladen, oder, nach Nernstscher Auffassung, die Lösungstension des Wasserstoffs ist grösser als der osmotische Druck ($P > p$); es gehen daher Wasserstoffmoleküle als positiv geladene Ionen in Lösung, während die Elektrode negativ geladen bleibt. Ähnlich ist der Vorgang am Chlorpol. Hier gehen die Moleküle des Chlors als negativ geladene Ionen in Lösung, wobei die Elektrode sich statisch positiv ladet. Die Lösung von Wasserstoff resp. Chlor setzt sich fort, bis die aktiv statischen Kräfte — in der sogenannten Doppelschicht von Helmholtz — ihr Gleichgewicht finden. Wir verdanken Nernst eine mathematische Formulierung dieser theoretischen Anschauungen, die von äusserster praktischer Wichtigkeit ist. Er hat zuerst gezeigt, dass die elektromotorische Kraft in einem Fall wie dem obigen sich in zwei Komponenten auflösen lässt, deren einer das Potential des Wasserstoffs gegenüber der Chlorwasserstofflösung, der andere das des Chlors gegenüber derselben Lösung ist. Diese einzelnen elektromotorischen Kräfte lassen sich entsprechend den folgenden Gleichungen formulieren:

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} \ln \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt}, \tag{1}$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} \ln \frac{P_2}{p_2} \text{ Volt}, \tag{2}$$

worin n_ε die Wertigkeit des in Frage stehenden Elements, P_1 und P_2 die Lösungstensionen des Wasserstoffs resp. des Chlors, p_1 und p_2 den osmotischen Druck der Chlorwasserstofflösung und $\frac{RT}{\varepsilon_0}$ eine Konstante, die sich von der Umwandlung osmotischer Energie in elektrische herleitet und ohne weiteres berechenbar ist, bedeuten. Aus den obigen Gleichungen folgt durch Verbindung, da p_1 und p_2, der osmotische Druck der Chlorwasserstofflösung, eine Konstante ist, dass die elektromotorische Kraft der Kette durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

$$\pi_2 - \pi_1 = \pi = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} \left(\ln \frac{P_2}{p_2} - \ln \frac{P_1}{p_1} \right) \text{ Volt}, \tag{3}$$

oder

$$\pi = \frac{RT}{n_\varepsilon \varepsilon_0} \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ Volt},$$

oder mit Einsetzung des Wertes von $\frac{RT}{\varepsilon_0}$ und Verwertung dekadischer statt natürlicher Logarithmen:

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_2}{P_1} \text{ Volt}.$$

Die Werte für P_1 und P_2, die elektrolytischen Lösungstensionen des Wasserstoffs und Chlors, sind nicht mit genügender Sicherheit bekannt, um sich in die obige Gleichung einsetzen und daraus das Potential berechnen zu lassen. Es interessieren übrigens an dieser Stelle weniger die absoluten Werte der Lösungstensionen, als die theoretischen Folgerungen, die wir im stande sind, aus dieser Gleichung, die von allgemeiner Anwendbarkeit auf Gasketten ist, abzuleiten.

Zunächst geht aus der Betrachtung der obigen Gleichung hervor, dass die elektromotorische Kraft für denselben Elektrolyten unabhängig sein wird von dessen Konzentration, da der osmotische Druck für die Rechnung ausser Betracht bleibt, weiter wird, da die Lösungstension für ein gegebenes Metall eine von der Natur der wässerigen Lösung unabhängige Konstante ist, die elektromotorische Kraft einer Gaskette ganz unabhängig sein von der wässrigen Lösung der Säure, der Base, des Salzes, welche als Elektrolyt dienen.

Ein Fall, welcher hier Erwähnung finden muss, ist der, in dem ein und dasselbe Gas doppelt als Elektrode verwertet ist, und zwar unter verschiedenem Druck.

Hier wie zuvor können wir die Werte der einzelnen Elektroden durch die Gleichungen

$$\pi_1 = \frac{0{\cdot}0002\,T}{2} \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt}$$

$$\pi_2 = \frac{0{\cdot}0002\,T}{2} \log \frac{P_2}{p_2} \text{ Volt}$$

darstellen. P_1 und P_2 sind hier die Lösungstensionen des in Frage stehenden Gases und p_1 und p_2 die Drucke auf die entsprechenden Elektroden, woraus folgt, da die Lösungstension konstant ist,

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{2} \log \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

Die Konstante $\frac{RT}{\varepsilon_0}$ ist hier durch 2 dividiert, da das Wasserstoffmolekül, das in den Ionenzustand übergeht, aus zwei Atomen besteht.

Dieser Fall unterscheidet sich sehr wenig von dem der Konzentrationskette, wo dasselbe Gas in Berührung mit zwei Konzentrationen desselben Elektrolyten steht. Im letzteren Fall aber handelt es sich um ein Gleichgewicht des osmotischen Druckes, und das Gas wird bloss eine Art Energievorrat, ein solches Gleichgewicht hervorzubringen. Seine elektromotorische Kraft wird durch die Gleichung

$$\pi = 0{\cdot}0002\,T \log \frac{p_2}{p_1}$$

dargestellt, worin p_2 und p_1 die osmotischen Drucke der betreffenden Lösungen sind.

Mit dieser kurzen Übersicht über die allgemeine Theorie der Gasketten überlassen wir die einzelnen Seiten der Frage einer späteren genaueren Erörterung.

Beschreibung und Anordnung des Apparats.

Die Form der gebrauchten Gasketten war ähnlich der von Peirce. Fig. 1 zeigt die Gestalt der Kette. Die benutzten Glascylinder waren ungefähr 30 cm hoch und 3 cm im Durchmesser; die Gefässe, die sie aufnahmen, gewöhnliche Bechergläser. Die Cylinder wurden mit dem Elektrolyten gefüllt und das Gas durch einfache Verdrängung eingebracht. Jeder dieser Cylinder enthielt zwei oder drei Elektroden von gleicher Länge, und beim Füllen des Cylinders mit Gas wurde so viel

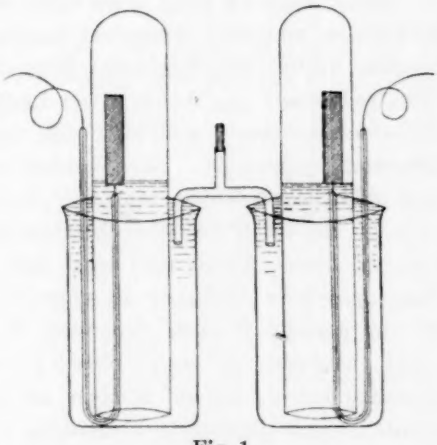


Fig. 1.

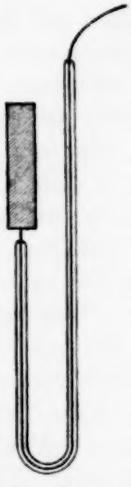


Fig. 2.

davon eingelassen, dass das untere Ende der Elektrode eben noch unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchte. Um die Vermischung der Elektrolyten zu vermeiden, wurde, wo verschiedene Lösungen, oder Lösungen von verschiedener Konzentration verwendet wurden, etwas Baumwolle statt eines Hebers benutzt. Waren die angewandten Gase verschieden, aber der Elektrolyt derselbe, so fand ich es am bequemsten, als Cylinder grosse Probiergläser zu benutzen und beide in ein und dasselbe Becherglas zu stellen. Auf diese Weise war gleichzeitig die innere Verbindung hergestellt.

Die Elektroden waren entsprechend Fig. 2 gefertigt. Die eigentliche Elektrode bestand aus einem Platinblechstreifen, ungefähr 3 cm lang und $^3/_4$ cm breit. An diesen war ein Stückchen Platindraht geschweisst und dieser in ein U-förmiges Glasröhrchen eingeschmolzen. Ein innerhalb des Röhrchens mit dem Platin verbundener Kupferdraht vervollständigte die äussere Verbindung.

Da blanke Platinelektroden sehr abweichende Resultate ergeben, stellte sich als nötig heraus, sie sehr sorgfältig mit einer gleichmässigen Lage von Platinschwarz zu überziehen. Für diesen Zweck ward zwei- bis dreiprozentige Platinchloridlösung gebraucht. Die in der obigen Weise hergestellten Elektroden wurden zuerst mit konzentrierter Salpetersäure und dann mit Kalilauge gewaschen, um alle organische Substanz von der Oberfläche zu entfernen. Mehrere zusammengebundene und in die Chlorplatinlösung getauchte Elektroden wurden dann mit der Anode eines Leclanché-Paares verbunden. Binnen 3—4 Minuten überziehen sich die Elektroden mit einer schönen gleichmässigen Schicht von Platinschwarz. In dem Platinschwarz ist stets mehr oder weniger Chlor okkludiert, das die Elektroden zunächst inkonstant macht. Am leichtesten entfernt man dasselbe mittels der folgenden Behandlungsweise. Man verbindet die Elektroden mit der Anode eines Leclanchépaares in einer schwachen Schwefelsäurelösung und lässt sich ungefähr eine halbe Stunde lang Wasserstoff entwickeln. Der Wasserstoff verbindet sich allmählich mit dem okkludierten Chlor, um als Chlorwasserstoff in Lösung zu gehen. Die so von Chlor befreiten Elektroden sind jetzt mit Wasserstoff gesättigt, zu dessen Entfernung man den Strom einige Minuten lang in entgegengesetzter Richtung durchgehen lässt. Das Platinschwarz absorbiert nur geringe Mengen Sauerstoff, und die so behandelten Elektroden sind, nachdem sie einige Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure gestanden haben, bis auf weniger als 0·0005 Volt konstant. Überdies stimmten frisch platinierte Elektroden bis auf weniger als 0·001 Volt mit solchen überein, die viele Tage früher platiniert worden waren. Öfteres Reiben an den Wänden des Glascylinders nimmt leicht einen Teil des Platinschwarzüberzuges hinweg, es müssen daher die Elektroden zur Sicherung konstanter Resultate von Zeit zu Zeit aufs neue platiniert werden.

Die Anordnung des Apparats ist in Fig. 3 gegeben. Die Messungen wurden mit dem Lippmannschen Kapillarelektrometer ausgeführt. Der Widerstandskasten enthielt 1000 Ohm Widerstand, aus 10 Einzelwiderständen von je 10 Ohm Widerstand und 9 von je 100 Ohm gebildet, so dass ein beliebiger Bruchteil der ursprünglichen 1000

Ohm benutzt werden konnte. Wenn das Potential zwischen den Endklemmen gleich 0·5 Volt gemacht wurde, so bewirkten 10 Ohm oder 0·02 Volt eine Bewegung des Quecksilbermeniskus im Elektrometer über ca. 45 Skalenteile weg. Dies ermöglichte ziemlich genaue Messungen bis auf 0·0001 Volt. Die verschiedenen Widerstände wurden gegen ein Normal und gegen einander kalibriert und zeigten Differenzen von weniger als 0·02 Ohm. Als „Arbeitselement" erweist sich ein grosses Leclanché-Element mit Braunstein am zweckdienlichsten. Bei

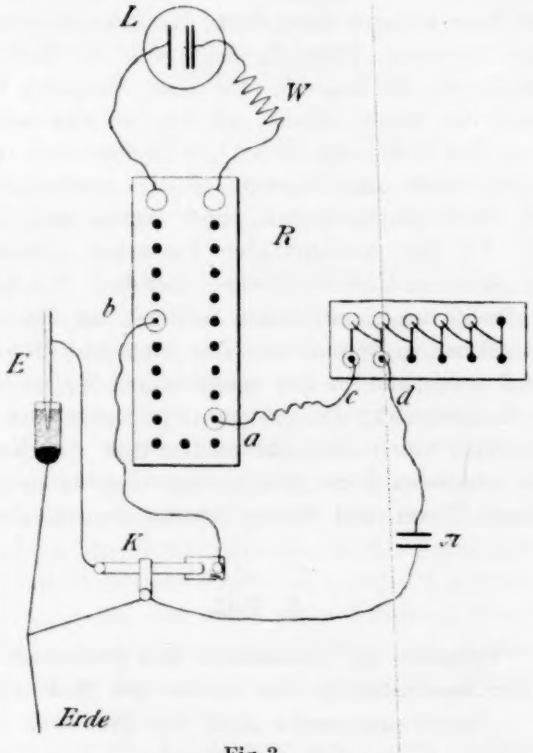


Fig. 3.

sorgfältiger Benutzung bleibt ein solches wochenlang praktisch konstant. Als Standard, um das Leclanché-Element zu kalibrieren, diente ein Helmholtzelement, das so hergestellt war, dass es genau 1 Volt Potential besass. Vor und nach jeder Messungsreihe wurde das Leclanché genau gemessen. Zur Herstellung des Voltelements wurde ein Clarkelement gebraucht, dessen Potential zu $1{\cdot}438 - (t - 15^{0})\,0{\cdot}0011$ legale Volt angenommen wurde.

Zur Darstellung des Wasserstoffs wurde ein gewöhnlicher Kippscher Apparat und käufliches Zink benutzt. Der entwickelte Wasserstoff wurde durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganat und Kalilauge geleitet, um ihn von Verunreinigungen zu befreien. Auf diese Weise dargestellter Wasserstoff ergab genau die gleichen Werte, wie aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure bereiteter. Gleichfalls wurde der Sauerstoff auf dem gewöhnlichen Wege durch Erhitzen von Kaliumchlorat bereitet und von anhängendem Chlor durch mehrere Waschflaschen, die mit konzentrierter Kalilauge gefüllt waren, befreit. Auf diese Weise dargestellter Sauerstoff gab einen Wert, der identisch war mit dem des elektrolytisch bereiteten. Ebenfalls stellte sich der Wert einer Wasserstoff-Sauerstoffkette, die aus den wie oben bereiteten Gasen gebildet war, als genau der gleiche heraus, wie der bei Anwendung der durch Elektrolyse an den Elektroden direkt entwickelten Gase erzielte. — Das benutzte Chlor wurde aus Chlorkalk in der gewöhnlichen Weise gewonnen und durch Hindurchleiten durch Wasser von Chlorwasserstoff befreit. Die bei den nachstehenden Versuchen gebrauchten Säuren waren chemisch reines Kahlbaumsches Fabrikat. Die Natronlauge bereitete ich direkt aus metallischem Natrium, um die Gegenwart von Karbonat möglichst zu vermeiden. Das Ammoniak wurde über Kalk destilliert und aufs neue von gut ausgekochtem Wasser absorbieren gelassen. Die Kalilauge war das gewöhnliche Präparat des Handels. Die verwendeten Salze waren die „chemisch reinen“ von Kahlbaum und wurden einer zweifachen Umkrystallisierung unterworfen. Von allen genannten Säuren, Basen und Salzen wurden Äquivalentnormallösungen hergestellt.

I. Teil.

Versuche mit Wasserstoff und Sauerstoff.
Einfluss der Beschaffenheit und Grösse der Elektroden auf die elektromotorische Kraft der Gaskette.

Die auf den folgenden Seiten wiedergegebenen Messungen wurden mit Platinelektroden ausgeführt, die in der oben angegebenen Weise mit einem dünnen Überzuge von Platinschwarz versehen waren. Von den übrigen unangreifbaren Metallen wurde dem Platin wegen der grösseren Konstanz, die Elektroden aus diesem Metall aufwiesen, der Vorzug gegeben. Gleichwohl ist, da, wie Le Blanc gezeigt hat[1]), der in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette sich abspielende Vorgang, die Bil-

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 351. 1893.

dung von Wasser, ein strikt umkehrbarer Prozess ist, wie oben erwähnt, die elektromotorische Kraft der Gaskette von der Beschaffenheit der verschiedenen unangreifbaren Metallelektroden ganz unabhängig. Wir gelangen zu demselben Schlusse, wenn wir die Vorgänge an den Elektroden betrachten und nach der bekannten Methode formulieren. Denn nehmen wir an, wir haben Elektroden aus zwei verschiedenen unangreifbaren Metallen, z. B. Platin und Palladium, die von demselben Gase umgeben sind und in denselben Elektrolyten tauchen. Es liesse sich dann die elektromotorische Kraft an jeder einzelnen Elektrode nach den von Nernst abgeleiteten Gleichungen formulieren:

$$\pi_1 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt}$$

$$\pi_2 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_2}{p_2} \text{ Volt.}$$

Aus den vorstehenden Gleichungen erhalten wir, da p_1 und p_2, die osmotischen Drucke an den Elektroden, gleich sind,

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_1}{P_2} \text{ Volt}$$

als das Potential zwischen den zwei Elektroden. In dieser Gleichung stellen P_1 und P_2 die Lösungstension des Wasserstoffs in Platin resp. Palladium gegenüber dem in Frage stehenden Elektrolyten dar. Wenn hier zwischen den Elektroden ein Potential existierte, so widerspräche dies augenscheinlich dem zweiten Hauptsatze, denn es wäre dann ein konstantes Streben nach einem Gleichgewichtszustande vorhanden, in anderen Worten das „perpetuum mobile" wäre zur Thatsache geworden. Demgemäss spielen die Metallelektroden bei der Erzeugung der elektromotorischen Kraft keine andere Rolle, als dass sie dem Gase eine grössere Flüssigkeitsfläche bieten und damit seine Auflösung unterstützen. Wir können die Elektroden dann als gleicher Natur mit den sie umgebenden Gasen betrachten, so dass man sie als Wasserstoff-, Sauerstoff-, Chlor- etc. Elektroden bezeichnen kann.

Eine experimentelle Bestätigung der obigen einfachen Deduktion ist leider nicht so leicht zu geben. Denn da schon blanke Elektroden von demselben Metall keine Resultate geben, die besser miteinander übereinstimmen als auf 0·02—0·03 Volt, so ist zu erwarten, dass blanke Elektroden aus verschiedenen Metallen gänzlich abweichende Resultate geben werden[1]). Überdies folgt aus Versuchen darüber, wie weit die

[1]) In der neuesten Zeit hat Herr Neumann ganz analoge Bestimmungen mit *Pt*- und *Pd*-Elektroden, überschichtet aber mit *Pt*- und *Pd*-Schwarz, veröffentlicht. Die Werte zeigen sich konstant bis 0·001 Volt (Diese Zeitschr. **14**, 203. 1894)

Grösse der Elektroden von Einfluss auf die elektromotorische Kraft sei, dass für Elektroden verschiedener Natur das Maximum der zu einem konstanten Potential erforderlichen Grösse ein verschiedenes ist.

Die nachstehenden Messungen wurden mit blanken Elektroden von ungefähr 3 cm Länge und $^1/_2$ cm Breite erhalten. Die Gase waren bei allen Messungen Wasserstoff und Sauerstoff, der Elektrolyt Schwefelsäure.

Tabelle 1.

Elektrode	Gemessene elektromot. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektrode
Platin	0·693	0·277	0·417
Palladium	0·684	0·270	0·412
Gold	0·655	0·258	0·415
Kohle	—	—	0·397

Die ersten drei zeigen, wie man sieht, eine leidliche Übereinstimmung, während mit der Kohle gar keine konstanten Resultate zu bekommen waren. Die Werte der Einzelelektroden in der obigen Tabelle sind gegen eine konstante Kalomelelektrode ($Hg.HgClKCl$) direkt gemessen. Bemerkenswert ist die leidliche Konstanz der Sauerstoffelektrode, besonders bei Kohle, obgleich diese Elektrode mit Wasserstoff gar keine sicheren Messungen giebt. Die obigen Messungen stimmen im wesentlichen zu den Beobachtungen von Beetz, der die elektromotorischen Polarisationskräfte von Kohle und Palladium mass und sie sehr verschieden fand. Es können die obigen Messungen nur als grobe Annäherungen genommen werden, da die Werte der einzelnen Bestimmungen oft um mehrere Hundertstel Volt voneinander abweichen.

Genau dasselbe Argument wie für die Konstanz der elektromotorischen Kraft unter Benutzung verschiedener unangreifbarer Metallelektroden gilt für den analogen Fall der Beeinflussung der elektromotorischen Kraft durch die Grösse der Elektrode. Gleichwohl widersprechen sich scheinbar auch hier die theoretischen Forderungen und die thatsächlichen Messungswerte, wenn sich hier auch leicht eine Erklärung dafür geben lässt. Ich stellte Versuche mit 4 Grössen platinierter Elektroden an. Erstens mit 0·3 mm starken Drähten, zweitens mit 2 mm breitem Blech, drittens mit ca. 7 mm breitem und endlich mit 1 cm breitem Blech. Die Länge betrug in allen Fällen 3 cm. — Die folgenden Messungen wurden mit einer Wasserstoff-Sauerstoff-Kette und Normal-Schwefelsäure ausgeführt.

Wie man sieht, steigt die elektromotorische Kraft mit zunehmender Grösse der Elektrode, bis ein Maximum erreicht wird, über das hinaus sie

konstant bleibt. Um festzustellen, ob die Inkonstanz auf Rechnung der Wasserstoff- oder der Sauerstoffelektrode komme, mass ich ihre Werte einzeln gegen eine normale Kalomelelektrode. Diese Messungen zeigen, dass der Wert der Wasserstoffelektrode praktisch konstant ist, wohingegen der der Sauerstoffelektrode mit zunehmender Grösse der Metallelektrode steigt, bis ein Maximum erreicht ist. Diese Inkonstanz lässt sich wohl auf die geringe Absorption des Sauerstoffs durch das Platinschwarz zurückführen.

Tabelle 2.

Grösse der Elektroden	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektrode
0·2 mm	0·733	0·323	0·410
2	1·017	0·317	0·699
7	1·073	0·317	0·745
10	1·070	0·317	0·744

Infolge dieser schwächeren Absorption muss dem Gase eine viel grössere Fläche geboten werden, ehe das der Wasserstoffelektrode entsprechende Maximum erreicht werden kann. Wenn diese Absorption und Auflösung nicht dieses Maximum erreicht hat, und dabei, wie in unserem Falle, die Kapazität des Elektrometers sehr gross ist, so drängt in dem Moment, wo der Strom geschlossen wird, der Stoss so viele *OH*-Ionen aus der Lösung, dass sich ihre Konzentration mehr oder weniger ändert. Die Folge von dieser Änderung der Konzentration der *OH*-Ionen ist die, dass sich die elektromotorische Kraft nicht nur inkonstant, sondern auch zu niedrig zeigt, bis so viel Sauerstoff in Lösung gegangen ist, dass der Verlust durch Stromschluss vernachlässigt werden kann. Man wird bemerken, dass die alleinige Ursache der Unregelmässigkeit in der grossen Kapazität des Elektrometers liegt. Bei Anwendung eines Elektrometers von kleiner Kapazität wird die Abweichung von dem Maximalwerte kleiner und kleiner, bis die Grösse der Elektroden endlich, im Falle eines Elektrometers von zu vernachlässigender Kapazität, auf die elektromotorische Kraft keinen Einfluss mehr haben kann. Für ein gewöhnliches Elektrometer existiert, wie gesagt, gleichwohl für jedes Gas ein bestimmtes Lösungsmaximum, das erreicht werden muss, ehe sich konstante Werte erhalten lassen, und die Elektroden müssen, da für das in Rede stehende Gas die Lösung von dem Absorptionsvermögen des Platinschwarzes abhängt, von einer gewissen Grösse sein, dass dieses Lösungsmaximum erreicht werden könne.

Es ist wahrscheinlich, dass die relativ niedrigen Werte für die elektromotorische Kraft, die Peirce erhielt[1]), auf diese Weise zu er-

[1]) Wied. Ann. 8, 118. 1878.

klären sind. In der That zeigen Peirces Werte mit den von mir mit den Elektroden Grösse (2) erhaltenen eine überraschende Übereinstimmung.

Es stand zu hoffen, dass sich durch direkte Anwendung eines Oxydationsmittels, das die Elektroden durch seine Zersetzung beständig mit Sauerstoff bedeckt erhält, das Lösungsmaximum leichter erreichen und konstantere Werte erlangen lassen würden. Ebenso war Aussicht da, dass nach dieser Methode Elektroden von verschiedenen unangreifbaren Metallen gleiche elektromotorische Kräfte geben würden. Das benutzte Oxydationsmittel war eine Wasserstoffsuperoxydlösung, die Elektrolyten 0·1-normal Natronlauge und 0·1-normal Schwefelsäure. Eine solche Kette, mit Sauerstoff gefüllt und auf die gewöhnliche Weise gemessen, giebt eine elektromotorische Kraft von 0·790 Volt. Beim Zusatz verschiedener Mengen von zehnprozentigem Wasserstoffsuperoxyd zu den obigen Elektrolyten, in die die Elektroden ganz eingetaucht waren, wurden die folgenden Werte erhalten:

Tabelle 3.

Metall-Elektroden	Gemessene elektrom. Kraft	Potential der Säure-Elektrode	Potential der Base-Elektrode
Platin (blank)	0·533	0·470	0·062
Platin (schwarz)	0·566	0·513	0·053
Palladium	0·572	0·508	0·062
Gold	0·523		
Kohle	0·623		

Die Werte sind nicht allein zu niedrig, sondern es stimmten auch die verschiedenen Messungen nicht besser als auf mehrere Hundertstel Volt überein. Es finden diese niedrigen Werte ihre Erklärung in den oben gegebenen Messungen der elektromotorischen Kräfte der Einzelelektroden. Wenn wir diese Werte mit den auf S. 23 gegebenen vergleichen, finden wir die für Sauerstoff gegen die Normalsäurelösung viel zu niedrig, während die für Sauerstoff gegen Normal-Natronlauge ungefähr gleich sind. Diese Unregelmässigkeit auf seiten der Säureelektrode ist wahrscheinlich auf die bekannte reduzierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen.

Einfluss der Natur und Konzentration des Elektrolyten auf die elektromotorische Kraft der Gaskette.

Offenbar ist dies das wichtigste Kapitel einer Arbeit über Gasketten und legt zugleich die strengste Probe von dem Werte der Theorie

ab. Denn hier kommen nicht nur die einfachen Vorgänge von Absorption und Lösung an den verschiedenen Elektroden, sondern auch die chemische Reaktion in Betracht, die in dem Elemente vor sich geht, und dies insofern sie von Einfluss auf die Natur des Elektrolyten und sonach auf die elektromotorische Kraft der Kette ist.

Betrachten wir wieder den schon (S. 580) erwähnten Fall einer Wasserstoff-Chlor-Gaskette, in der Chlorwasserstoff Elektrolyt ist. Wie bereits angedeutet, wird der *H*-Pol negativ, weil auf dieser Elektrode Wasserstoffmoleküle als positiv geladene *H*-Ionen in Lösung gehen; der Chlorpol wird aber positiv geladen, da auf dieser Elektrode die Moleküle des Chlors als negativ geladene *Cl*-Ionen in Lösung gehen. Wird die Verbindung hergestellt, so findet die Überführung des Stromes durch die Lösung mittels der *H*- und *Cl*-Ionen des Elektrolyten statt, wobei die *H*-Ionen zu dem negativ geladenen *H*-Pol und die *Cl*-Ionen zu dem positiv geladenen *Cl*-Pol wandern. Gleichwohl wird, da die *H*-Ionen sich so viel schneller fortbewegen als die *Cl*-Ionen, ein allmähliches Wachsen der Konzentration am *Cl*-Pol, und eine entsprechende Verdünnung am *H*-Pol stattfinden. Da indes die Dauer des Stromes nur momentan ist, so wird diese Konzentrationsänderung zu gering sein, um den osmotischen Druck und daher die elektromotorische Kraft in irgend merklichem Grade zu beeinflussen.

Die Reaktion in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette weicht nur wenig von der geschilderten ab. Gleichwohl machen wir hier die Annahme (weil alle bisherigen Forschungen die Unfähigkeit der *O*-Ionen, in freiem Zustande zu existieren, wahrscheinlich machen), dass der Sauerstoff als negativ geladene *OH*-Ionen in Lösung geht. Der chemische Prozess, der sich in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Kette abspielt, wird sonach, wenn eine Säure oder Base als Elektrolyt benutzt wird, in der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser bestehen, oder genauer, in der Konzentration des Elektrolyten am positiven Pole und einer Verdünnung am negativen Pole, gerade wie im obigen Falle. Auch hier wird dieser Konzentrationswechsel, da die Dauer des Stromschlusses momentan ist, keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft haben können.

Ein etwas abweichender Fall tritt gleichwohl ein, wenn wir eine Lösung eines Salzes als Elektrolyten benutzen. Denn hier wird die Tendenz vorhanden sein, an der Wasserstoffelektrode eine Säure zu bilden, während sich am Sauerstoffpol eine Base ausscheidet. Die Wirkung davon wird sein, dass die partiellen osmotischen Drucke sich ändern. Da der Stromschluss momentan ist, werden aber die so gebildeten

Mengen Säure und Base keinen merklichen Einfluss auf die elektromotorische Kraft üben können.

Die Richtigkeit dieser Deduktionen wird klar, wenn wir die Umwandlung der Energie an den einzelnen Polen formulieren. Die elektromotorische Kraft am Wasserstoffpol lässt sich in der gewöhnlichen Weise ausdrücken durch

$$\pi_1 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_1}{p_1},$$

die am Sauerstoffpol durch:

$$\pi_2 = \frac{0{\cdot}0002}{2}\, T \log \frac{P_2}{p_1} \text{ Volt},$$

oder die gesamte elektromotorische Kraft durch

$$\pi_1 - \pi_2 = \pi = 0{\cdot}0002\, T \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \frac{P_2}{p_2} \right) \text{Volt}^{1}).$$

Was die Glieder in Klammern betrifft, so ist es klar, dass p_1 und p_2, die osmotischen Drucke des Elektrolyten, bei gleicher Konzentration an jedem Pole dieselben sind, und dass sie für die Gleichung ausser Betracht bleiben. Die Werte P_1 und P_2 hingegen sind verschieden, denn jede Elektrode zeigt eine konstante Lösungstension, je nach ihrer Beschaffenheit eine besondere. Demnach hat unsere Gleichung für die elektromotorische Kraft der Gaskette dieselbe als gänzlich unabhängig von der Natur des Elektrolyten gezeigt, indem sie die Gestalt besitzt:

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P_2}{P_1} \text{ Volt}.$$

Wiederum leuchtet bei einer Betrachtung der obigen Gleichung ein, dass die elektromotorische Kraft der Gaskette ganz abhängig sein muss von der Konzentration des Elektrolyten, so weit es sich um ein und denselben Elektrolyten handelt. Denn da der osmotische Druck in der obigen Gleichung sich selbst aufhebt und die Lösungstension eine Konstante für alle Konzentrationen ist, so wird die elektromotorische Kraft der Gaskette als unabhängig von der Natur des Elektrolyten oder seiner Konzentration ihren Ausdruck in obiger Gleichung finden.

---

[1]) Es ist zu bemerken, dass diese Gleichung nicht streng richtig ist. Wie man sieht, sollte sie lauten: $\pi = T \left(0{\cdot}0002 \log \frac{P_1}{p_1} - 0{\cdot}0001 \log \frac{P_2}{p_2} \right)$. Der Einfachheit halber, und da die Gleichung hier nur eine theoretische Bedeutung hat, geben wir sie in der obigen Form.

Messungen.

Die folgenden Messungen wurden mit Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur (ca. 17°) ausgeführt. Die Elektroden waren nach der oben beschriebenen Methode hergestellt, und jede Messung wurde als Mittel von zwei Wasserstoff- und drei Sauerstoffelektroden erhalten. Die gegebenen Werte sind in jedem Falle das Mittel aus wiederholten Messungen mit 16 verschiedenen Elektroden. Die Gase waren wie früher angegeben dargestellt. Ehe Messungen vorgenommen werden konnten, musste die Kette, wie sich ergab, nach der Füllung 7 bis 8 Stunden stehen gelassen werden. Messungen, die bald nach dem Einlass der Gase ausgeführt werden, zeigen eine beträchtliche Inkonstanz. Wie zu vermuten war, ist diese Inkonstanz am grössten bei der Sauerstoff-Elektrode. Die Wasserstoff-Elektroden werden bereits innerhalb 2 bis 3 Stunden konstant. Für gewöhnlich liess ich die frisch gefüllte Kette über Nacht stehen. Ich hoffte, die Messungen leichter und schneller auszuführen, wenn ein starker Strom durch die Lösung hindurchginge, so dass sich Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden entwickelten. Der zuerst erlangte Wert war sehr hoch, ungefähr 1·35 Volt. Er wurde aber allmählich kleiner und blieb schliesslich auf demselben Punkte konstant, den der Wert der wie gewöhnlich gefüllten Kette in ungefähr derselben Zeit erreichte. Die Cylinder waren so weit mit Gas gefüllt, dass der untere Teil der Elektrode die Oberfläche der Flüssigkeit berührte. An der Wasserstoff-Elektrode war die Gasabsorption sehr beträchtlich, an der Sauerstoff-Elektrode nach 7 bis 8 stündigem Stehen kaum bemerkbar.

In den nachstehenden Tabellen sind die Resultate einer Anzahl Messungen an Säuren, Basen und Salzen wiedergegeben, auch finden sich darin die Werte für verschiedene Konzentrationen, da wir ihrer später für die Erörterung dieser verschiedenen Resultate bedürfen. Weiter sind, um gewisse scheinbare Widersprüche in den Resultaten zu erklären, in den letzten zwei Spalten die Werte der Wasserstoff-, resp. Sauerstoff-Elektrode für sich gegeben, wie sie in jedem Falle gegen eine konstante Kalomel-Elektrode[1]) gemessen wurden. Ein paar solcher Elektroden, von denen nur die eine beständig benutzt wurde, differierten nach Verlauf mehrerer Monate um ca. 0·001 Volt und von ähnlichen im Laboratorium gebrauchten Elementen um 0·001—0·002 Volt. Die in jedem Falle gegebenen Werte sind keine absoluten — d. h. sie

[1]) Eine Beschreibung dieser Konstant-Elektroden siehe: Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, S. 257.

beziehen sich nicht auf den zu 0·560 Volt angenommenen Wert der Normal-Elektrode — vielmehr sind es durch direkte Messung gegen diese letztere erhaltene Werte. Die angewandten Lösungen waren in allen Fällen äquivalent-normal, d. h. es waren äquivalente Gewichte in Grammen in Wasser gelöst und auf 1 Liter gebracht. Die Werte dürfen auf 0·001 Volt genau angenommen werden, da die verschiedenen Messungen untereinander um 0·001—0·002 Volt differierten, und in jedem Fall das Mittel aus wiederholten Messungen gegeben ist. Die Werte der Wasserstoff-Elektroden waren für dieselbe Konzentration bis auf weniger als 0·001 Volt konstant, die der Sauerstoff-Elektrode wechselten zwischen 0·001 und 0·002 Volt.

Tabelle 4.

Messungen der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette mit verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt	Konzentration	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektrode
Schwefelsäure	normal	1·074	0·321	0·752
	0·1- „	1·070	0·363	0·706
	0·01- „	1·073	0·390	0·688
	0·001- „	1·074	0·396	0·674
	Mittelwert	1·073.		
Salzsäure	5- normal	0·688	0·272	0·415
	4- „	0·722	0·282	0·440
	3- „	0·774	0·289	0·483
	2- „	0·807	0·299	0·507
	normal	0·878	0·317	0·562
	0·1- „	0·998	0·332	0·665
	0·01- „	1·036	0·391	0·642
	0·001- „	1·055	0·438	0·616
	0·0005- „	1·080	0·469	0·610
	0·00025- „	1·076	0·497	0·583
Phosphorsäure	normal	1·068	0·355	0·716
	0·1- „	1·074	0·375	0·699
	0·01- „	1·075	0·396	0·676
	0·001- „	1·072	0·417	0·654
	Mittelwert	1·072.		
Essigsäure	normal	0·949	0·417	0·532
	0·1- „	1·051	0·437	0·601
	0·01- „	1·052	0·469	0·583
	0·001- „	1·054	0·495	0·559
Chloressigsäure	normal	1·070	0·354	0·715
	0·1- „	1·072	0·386	0·686
	0·01- „	1·068	0·416	0·652
	0·001- „	1·073	0·451	0·622
	Mittelwert	1·071.		

Elektrolyt	Konzentration	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektrode
Bromwasserstoffsäure	0·1- normal	0·773	0·333	0·441
	0·01- „	0·863	0·386	0·486
	0·001- „	1·020	0·430	0·590
	0·002- „	1·032	0·439	0·593
	0·004- „	1·042	0·445	0·597
Jodwasserstoff	0·1- normal	0·594	0·335	0·257
	0·01- „	0·679	0·389	0·292
	0·001- „	0·789	0·439	0·350
	0·002- „	0·827	0·446	0·381
	0·004- „	0·860	0·453	0·407
Natronlauge	normal	1·089	1·052	0·038
	0·1- „	1·088	1·015	0·074
	0·01- „	1·088	0·985	0·102
	0·001- „	1·084	0·950	0·135
	Mittelwert	1·087.		
Kalilauge	normal	1·091	1·053	0·037
	0·1- „	1·098	1·027	0·072
	0·01- „	1·095	0·991	0·103
	0·001- „	1·093	0·954	0·137
	Mittelwert	1·094.		
Ammoniak	normal	0·957	0·937	0·020
	0·1- „	0·976	0·922	0·054
	0·01- „	0·969	0·897	0·072
	0·001- „	0·979	0·889	0·090
Natriumsulfat	normal	1·065	0·524	0·541
	0·1- „	1·074	0·547	0·527
	0·01- „	1·069	0·563	0·506
	0·001- „	1·069	0·572	0·497
	Mittelwert	1·069.		
Chlorkalium	normal	0·971	0·532	0·439
	0·1- „	1·071	0·550	0·523
	0·01- „	1·068	0·562	0·504
	0·001- „	1·076	0·589	0·487
Chlornatrium	normal	0·969	0·530	0·439
Chlorzink	„	0·975		
Chlorkadmium	„	0·973		
Kaliumsulfat	„	1·066	0·526	0·540
Natriumacetat	„	0·996		

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen lehrt, dass die elektromotorische Kraft für die Mehrzahl der angewandten Elektrolyten einen konstanten Wert zeigt, in runden Zahlen 1·075 Volt. Einige der Elek-

trolyten aber weisen gleichwohl einen niedrigeren Wert auf. Diese Unregelmässigkeiten aber finden eine Erklärung in den sekundären Reaktionen, welche am Sauerstoffpole vor sich gehen.

Betrachten wir zunächst den Fall der Salzsäure. Wie erwähnt gehen die Sauerstoffmolekeln in Lösung unter Bildung von *OH*-Ionen. Diese bilden mit den *H*-Ionen der Lösung Wasser, und gleichzeitig wird etwas freies Chlor ausgeschieden. Unter diesen Umständen haben wir es nicht mit dem Potential der *OH*-Ionen, sondern mit demjenigen der *Cl*-Ionen zu thun. Denn da die elektromotorische Kraft von Chlor gegen Chlorwasserstoff ungefähr 1·358 Volt, und die von Sauerstoff gegen dieselbe Lösung 0·8 Volt beträgt, wird das Chlor erst bei einer Verdünnung von etwa ein Millionstel-Normal dasselbe Potential wie der Sauerstoff zeigen. Wenn die Menge des ausgeschiedenen Chlors grösser ist, als dieser Verdünnung entspricht, dann bekommen wir statt des Potentials der *OH*-Ionen das der *Cl*-Ionen. Nimmt aber die Verdünnung zu, so nimmt, wie ein Blick auf die Werte für die Einzel-Elektrode in der voraufgehenden Tabelle lehrt (siehe die Messungen von Sauerstoff gegen Schwefelsäure), das Potential der Sauerstoff-Elektrode ab, während das der Chlor-Elektrode mit abnehmender Menge des vorhandenen Chlors zunimmt. Schliesslich erreicht die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ihren wahren Wert, sobald das Potential der *OH*-Ionen kleiner wird, als das der *Cl*-Ionen. Wie man sieht, ist dies bei einer Verdünnung von etwa 0·0005-normal der Fall.

Eine solche sekundäre Reaktion ist auch durch elektrolytische Bestimmungen von Chlorwasserstoff bestätigt worden[1]). Es liefert daher Chlorwasserstoff, statt eine Ausnahme von der Theorie, eine gute Bestätigung derselben. Ähnlich erklären sich die Werte von Brom und Jod. Hier sind die Beträge an freiem Brom und Jod grösser, so gross sogar, dass bei der erreichten Verdünnung — 0·004-normal — der Wert der Sauerstoff-Elektrode noch zunimmt.

Die für Essigsäure gemessenen niedrigeren Werte sind nicht so leicht erklärbar. Denn eine sekundäre Reaktion der *OH*-Ionen auf die Essigsäure ist schwer vorzustellen. Dass aber eine solche Reaktion wirklich vorhanden ist, zeigt die Inkonstanz der Werte der Sauerstoff-Elektrode, welche für eine Normallösung Differenzen von ein paar Hundertstel Volt aufweisen.

Die mit Natronlauge und Kalilauge erhaltenen Werte sind etwas zu hoch. Eine Erklärung lässt sich für diese Abweichungen nicht

[1]) G. Wiedemann, Elektrizität II, 508.

geben, ausser dass die etwa in den Lösungen enthaltenen Verunreinigungen die elektromotorische Kraft gesteigert haben könnten. Die Thatsache, dass die Natronlauge, welche möglichst rein dargestellt war, Werte liefert, die ungefähr um 0·01 Volt niedriger als die mit Kalilauge erhaltenen sind, scheint zu gunsten dieser Erklärung zu sprechen.

Die mit Ammoniak erhaltenen Werte sind viel zu niedrig. Dies erklärt sich aber durch die bekannte sekundäre Reaktion, die sich an der Sauerstoff-Elektrode abspielt. Die für diese erhaltenen Werte differierten in einzelnen Fällen um 0·1 Volt voneinander; es bieten die Zahlen daher keine Sicherheit.

Ganz analog diesen sekundären Wirkungen auf der Sauerstoff-Elektrode ist der Vorgang auf der Wasserstoff-Elektrode bei der Benutzung von Chromsäure und Salpetersäure als Elektrolyten. Hier ist der Wert der Sauerstoff-Elektrode konstant, während der Wert der Wasserstoff-Elektrode beständig wechselt, infolge der Oxydationswirkung der Säure. Diese sekundäre Wirkung war zuweilen so stark, dass sich die Polarität geradezu umkehrte und doppelseitige Abweichungen von 0 bis zu 0·1—0·2 Volt abzulesen waren.

Wenden wir uns jetzt zu den an Salzen als Elektrolyten vorgenommenen Messungen. Hier überrascht uns die Analogie, die die Werte von Salzen verschiedener Säuren mit den für die Säuren selbst erhaltenen zeigen. Die Salze von Schwefelsäure liefern Werte, die von denen für Schwefelsäure selbst um weniger als 0·005 Volt abweichen, wohingegen die Salze von Chlorwasserstoff und Essigsäure niedrigere Werte zeigen, als die ihnen entsprechenden Säuren. Man wird auch bemerken, dass der Wert mit zunehmender Verdünnung zunimmt, um bei ungefähr 1·070 Volt sein Maximum zu erreichen. Gleichwohl sind diese Abweichungen wie im Fall der entsprechenden Säuren durch sekundäre Wirkungen zu erklären.

In seinem Lehrbuche legt Ostwald an der Stelle, wo er von dem Einfluss der Salze auf die elektromotorische Kraft der Gaskette handelt, dar[1]), dass die elektromotorische Kraft wegen der Bildung einer Säure an einem Pol und wegen der von Alkali am anderen herabgehen müsse. Dabei entsteht eine Änderung in dem partiellen osmotischen Drucke. „Es entsteht beiderseits ein osmotischer Gegendruck", der das Herabgehen der elektromotorischen Kraft zur Folge haben muss. Die Bildung von Säure und Alkali an den entsprechenden Polen lässt sich leicht nachweisen. Wenn man in die die Elektroden umgebende Lösung ein wenig Phenolphthaleïn

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, (1), 898.

giebt, die äussere Verbindung herstellt und die Kette ein paar Stunden lang in Thätigkeit lässt, so nimmt die Lösung am Sauerstoffpol eine tiefe Färbung an, die die Gegenwart von Alkali anzeigt, während die den Wasserstoffpol umgebende Flüssigkeit farblos bleibt und ihren entschieden sauren Charakter leicht erkennen lässt. Wie wird nun diese Säure- und Alkalibildung an den betreffenden Polen die elektromotorische Kraft beeinflussen? Ein Blick auf die für die einzelnen Elektroden erhaltenen Werte giebt die Antwort darauf. Die Gegenwart von Säure am *H*-Pol erschwert die Lösung des Wasserstoffs; dadurch erhöht sich das Potential, während das Vorhandensein der Base am Sauerstoffpol eine Vergrösserung des Betrages an *OH*-Ionen bewirkt, wodurch die elektromotorische Kraft der Elektrode herabgesetzt wird. Wie man aber aus den für die Einzel-Elektroden auf S. 40 gegebenen Werten sieht, ist diese Erniedrigung des Potentials der *OH*-Ionen durch die Gegenwart der Base eine beträchtlichere, als die Steigerung des Potentials der *H*-Ionen durch das Vorhandensein der Säure. Es wird also die Wirkung einer als Elektrolyt benutzten Salzlösung die sein, die elektromotorische Kraft herabzudrücken, im Fall dass eine Bildung merklicher Mengen von Säure resp. Base stattfindet. Ist gleichwohl der Stromschluss momentan, wie er es bei Anwendung der Kompensations-Methode ist, so sind die gebildeten Mengen Säure resp. Base so ausserordentlich klein, dass die elektromotorische Kraft davon praktisch unberührt bleibt. Ein Herabgehen der elektromotorischen Kraft bei Anwendung von Natriumsulfat machte sich erst dann bemerklich, als die Kette mehrere Minuten lang geschlossen gewesen war.

Wir haben jetzt die Richtigkeit des Satzes, dass die elektromotorische Kraft unabhängig ist von den Elektrolyten, allein für die Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette geprüft; sehen wir nun zu, ob er seine Gültigkeit behält, wenn es sich um andere Gase handelt. Eine kurze Reihe von Versuchen wurde mit Chlor und Wasserstoff angestellt. Da Chlor im Licht auf Wasser einwirkt, wurden die nachstehenden Messungen im Dunkelzimmer ausgeführt. Die Temperatur war die gleiche wie früher, 17°.

Tabelle 5.

Messungen an einer Wasserstoff-Chlor-Gaskette.

Elektrolyt	Konzentration	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektr.	Wert der Chlor-Elektrode
Chlorwasserstoff	normal	1·429	0·317	1·112
Chlorkalium	„	1·589	0·532	1·057
Chlornatrium	„	1·578	0·530	1·048
Chlorzink	„	1·535	0·469	1·077

Es waren hier die Chlor-Elektroden ebenso konstant, wie die Wasserstoff-Elektroden, insofern verschiedene Bestimmungen um weniger als 0·001 Volt voneinander abwichen. Unter den obigen Messungen, bei denen allein Chlorwasserstoff und seine Salze untersucht wurden, zeigen die Werte von dreien der letzteren eine befriedigende Übereinstimmung, wohingegen der Wert für Chlorwasserstoff beträchtlich niedriger ist. Diese Abweichung können wir hier, wie im Falle der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette, auf die sekundäre Wirkung des freien Chlors, welches (unter Bildung von *OH*-Ionen) auf das Wasser einwirkt, zurückführen. Die elektromotorische Kraft der Chlor-Elektrode gegen Salzsäure ist viel grösser als die der Sauerstoff-Elektrode — etwa 1·120 Volt gegen 0·758. Die Wirkung der Gegenwart kleiner Mengen von *OH*-Ionen, die leichter aus der Lösung gedrängt werden, als die *Cl*-Ionen aus der konzentrierten Chlorlösung, wird die sein, dass sie die elektromotorische Kraft herabdrückt. Das Herabgehen derselben um 0·15 Volt ist allerdings ziemlich bedeutend, aber doch nicht mehr, als dasjenige, was bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette auf sekundäre Ursachen zurückgeführt wurde.

Es ist interessant, die durch Substitution von Chlor durch Brom und Jod erlangten Werte zu vergleichen. Die angewandte Bromlösung war eine gesättigte Lösung von Brom in 0·1 Bromwasserstoff. Für die Messungen mit Jod diente ein Normal-Lösung von Jodwasserstoff, der Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ward, bis eine konzentrierte Lösung von Jod erhalten ward.

Tabelle 6.

Messungen mit Wasserstoff und Brom resp. Jod.

Kette	Elektrolyte	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektr.
Wasserstoff-Brom	Bromwasserstoff	1·111	0·316	0·895
„ „	Bromnatrium	1·375		
Wasserstoff-Jod	Jodwasserstoff	0·530	0·319	0·211
„ „	Jodkalium	0·947		

Die Resultate waren in allen Fällen ganz konstant. Zum Vergleiche sind auch die von Peirce für Wasserstoff und Brom mit Bromnatrium und für die Wasserstoffjod-Kette mit Jodkalium erhaltenen Werte anhangsweise gegeben. Man wird daraus ersehen, dass das Verhalten des Broms und des Jods ein dem des Chlors ganz analoges ist und auf die gleiche sekundäre Wirkung zurückgeführt werden muss.

Ein paar Versuche wurden mit Luft statt mit reinem Sauerstoff angestellt, um den Einfluss zu bestimmen, den die Verdünnung des

Sauerstoffs etwa auf die elektromotorische Kraft haben könne. Ähnliche Versuche, mit Wasserstoff von Beetz ausgeführt, zeigten, dass erst bei einer Verdünnung des Wasserstoffs durch ein indifferentes Gas bis auf $^1/_{16}$ seines Volumens Abweichungen stattfinden. In der folgenden Tabelle sind die Messungen mit Wasserstoff und Luft gegeben und auch die entsprechenden Messungen mit Wasserstoff und Sauerstoff zum Vergleich eingesetzt.

Tabelle 7.

Messungen mit einer Wasserstoff-Luft-Kette.

Kette	Elektrolyt	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der Sauerstoff-Elektr.
Wasserstoff-Luft	0·1 Schwefelsäure	1·008	0·321	0·676
Wasserst.-Sauerstoff	„	1·070	0·321	0·748
Wasserstoff-Luft	0·1 Salzsäure	0·939	0·317	0·623
Wasserst.-Sauerstoff	„	0·998	0·317	0·682

Wie man sieht, sind die ersteren Werte etwas niedriger. Gleichwohl liess sich ein solches Herabgehen nach dem im vorigen Kapitel über den Einfluss der Grösse der Elektroden auf die elektromotorische Kraft Gesagten vorhersagen. Denn es konnte von derartigen Elektroden, die eine Maximallösung von Sauerstoff gaben, als das reine Gas gebraucht wurde, kaum angenommen werden, dass sie diesen Wert im Falle des mit einem indifferenten Gase bis auf $^1/_5$ seines Volums verdünnten Sauerstoffs liefern würden. Mit wachsender Grösse der Elektroden liess sich für Luft ungefähr derselbe Wert erwarten, wie der des reinen Sauerstoffs. (In der That konstatierte ich eine solche Zunahme der elektromotorischen Kraft bei Zunahme der Oberfläche der Elektroden.) Gleichwohl musste dieser Wert hier etwas kleiner ausfallen, insofern die *OH*-Ionen in diesem Falle unter einem Drucke stehen, der nur $^1/_5$ von dem beträgt, unter dem der reine Sauerstoff sich beim Versuch befindet. Es ist daher für die Wasserstoff-Luft-Kette ein um 0·006 Volt kleinerer Wert zu erwarten.

Ich habe die Werte für relativ wenig Gase gegeben, weil ich mit andern untersuchten Gasen gar keine konstanten Werte erhalten konnte. Auf Grund meines Studiums der Gasketten muss ich annehmen, dass allein die Gase, die sich miteinander unter Bildung bestimmter chemischer Verbindungen vereinigen, mit Vorteil zu benutzen sind, insofern andere Gase, die mehr oder minder chemisch indifferent gegeneinander sind, inkonstante Werte ergeben, denen kaum eine theoretische oder praktische Bedeutung beizumessen ist. Ein sehr interessanter Fall ist,

bei aller Inkonstanz der dabei beobachteten elektromotorischen Kraft, trotzdem, dass augenscheinlich eine langsame chemische Vereinigung stattfindet, der der Oxydation des Kohlenoxyds unter Kohlensäurebildung. Es wurde ein geschlossenes Element gebildet, in dem statt Sauerstoff ein Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) benutzt wurde, während aus Oxalsäure und Schwefelsäure entwickeltes Kohlenoxyd den andern Pol der Kette bildete. Als Elektrolyt diente sorgfältig ausgekochtes Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt wurden.

In dieser Lösung war anfangs keine Spur Kohlensäure nachweisbar. Die Kette blieb mehrere Tage lang geschlossen. Alle Vorsichtsmassregeln waren getroffen, um den Luftzutritt zu verhindern. Das Kohlenoxyd verschwand allmählich, bis nach drei Tagen ungefähr 4 ccm aufgebraucht waren. Bei der Prüfung des Elektrolyten fand ich deutliche Spuren von Kohlensäure. Wenn auch einem Versuche wie diesem, als rein qualitativem, nicht allzu grosse Wichtigkeit beizumessen ist, so scheint er doch auf die allmähliche Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure und eine gleichzeitige Umwandlung von chemischer in elektrische Energie hinzudeuten. Ferner kommt wahrscheinlich die Inkonstanz in den Messungen der elektromotorischen Kraft auf Rechnung der geringen Absorption des Kohlenoxyds durch das Platinschwarz und der daraus entstehenden Schwierigkeit, eine Maximallösung zu erlangen. Der für die elektromotorische Kraft der Kette erhaltene Wert war ungefähr 1 Volt.

Dass die Umwandlung chemischer in elektrische Energie keine vollständige ist, wurde zuerst durch die thermodynamischen Untersuchungen von Gibbs[1]) und später von Helmholtz[2]) bestätigt. Die elektrische Energie ist gleich der chemischen plus einem Korrektionsgliede, das von der absoluten Temperatur und dem Temperaturkoëffizienten der Kette abhängt. Diesen drückt die Gleichung

$$E_e = E_c + q$$

aus, wo E_e und E_c die elektrische, resp. chemische Energie der Kette in Wärmeäquivalenten darstellen und q der Wärmeverlust ist. Es ist nur nötig, die Werte in die obige Gleichung einzusetzen, um das Verhältnis der Umwandlung chemischer in elektrische Energie zu berechnen. Die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette kann mit 1·075 Volt angesetzt werden. Die mit 1 g Wasserstoff verknüpfte Energie beträgt $1{\cdot}075 \times 96500$ Volt $\times$ Coulomb, oder $103740{\cdot}10^7$

[1]) Thermodynamische Studien, S. 397. Leipzig 1892.

[2]) Gesamm. Abhandl. II, 961. Sitzungsber. Berl. Akad. Febr. 1892.

Ergs, und da nun 10^7 Ergs $= 0{\cdot}002391\ K$, so ist die elektrische Energie 248 K äquivalent. Die Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff lässt sich gleich 342 setzen, oder wir haben in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette eine Umwandlung von etwa 73 % der chemischen Energie in elektrische. Daraus folgt, dass der Temperaturkoëffizient der Gasketten im Vergleich zu dem der Flüssigkeitsketten sehr gross ist. Gleichwohl ist nicht zu vergessen, dass wir es hier mit höchst verdünnten Lösungen zu thun haben, sowie dass die Berechnung der elektromotorischen Kraft der Gasketten solche Schwierigkeiten bietet, dass ein ganz normaler Wert kaum zu erwarten stand. Im Zusammenhange hiermit ist andererseits zu beobachten, dass, wenn unter Benutzung einer Schwefelsäurelösung als Elektrolyt sich Wasserstoff und Sauerstoff an den betreffenden Polen entwickeln, die bei sofortiger Messung erhaltene elektromotorische Kraft ungefähr 1·35 Volt beträgt, was einer Umwandlung von ungefähr 92 % der chemischen Energie in elektrische entspricht. Der für die Wasserstoff-Chlor-Kette erhaltene Wert ist, wenn auch etwas günstiger, doch immer noch ziemlich niedrig. Die elektromotorische Kraft von 1·42 Volt entspricht einem Wärmeäquivalent von 328 K, oder es haben sich, da die Verbindungswärme von Wasserstoff und Chlor in wässriger Lösung 393 K ist, ungefähr 83 % der chemischen Energie in elektrische umgewandelt. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der früheren Messungen mit denen meiner eignen zusammen.

Tabelle 8.

Kombination	Elektrolyte	Vom Verfasser gemessene elektromot. Kraft	Wert von Peirce	Wert von Beetz
Wasserstoff-Sauerstoff	Schwefelsäure	1·073	1·019	1·080
„ „	Salzsäure	0·878		
„ „	Phosphorsäure	1·068		
„ „	Essigsäure	1·028		
„ „	Chloressigsäure	1·070		
„ „	Natronlauge	1·084		
„ „	Kalilauge	1·092		
„ „	Chlorkalium	0·971		
„ „	Chlornatrium	0·969	0·843	
„ „	Kaliumsulfat	1·066	0·768	
„ „	Natriumsulfat	1·065	0·768	
Wasserstoff-Chlor	Chlorwasserstoff	1·429	1·50	1·42
„ „	Chlornatrium	1·578	1·53	
	Chlorkalium	1·589	1·53	
Wasserstoff-Brom	Bromwasserstoff	1·111		
Wasserstoff-Jod	Jodwasserstoff	0·530		

Wie man sieht, ist die Anzahl der vergleichbaren Messungen sehr klein und die Übereinstimmung zwischen den Peirceschen Messungen

und den meinigen durchaus keine genügende. Dagegen ist für die beiden vergleichbaren Fälle die Übereinstimmung zwischen den Beetzschen und meinen Werten eine überaus befriedigende, und dies um so mehr, wenn man die sehr verschiedenen Methoden berücksichtigt, die zur Messung der elektromotorischen Kraft angewandt wurden.

Bei den bevorstehenden Versuchen unterblieb bei der Ermittelung der Werte der Einzel-Elektroden die Feststellung der Kontakt-Elektrizität zwischen der Normallösung der konstanten Elektrode und dem Elektrolyten der Gaskette. Diese Kontakt-Elektrizität kann ziemlich beträchtlich sein, besonders da, wo Säuren verwendet werden und die Differenz in den Wanderungsgeschwindigkeiten der *H*- und *K*-Ionen sehr gross ist. Da nun, wie Ostwald in seinem Lehrbuche gezeigt hat, die Kenntnis der elektromotorischen Kraft der Einzel-Elektroden sehr wertvoll ist, schien es geboten, die Werte der elektromotorischen Kraft von Wasserstoff und Sauerstoff, gegenüber verschiedenen Säuren und Basen, so sorgfältig als möglich zu bestimmen.

II. Teil.

Bestimmung der Werte der Einzelelektroden, Konzentrationsketten.

Die Messung der Werte der Einzelelektroden würde keine Schwierigkeit bieten, wenn nicht am Berührungspunkte der beiden Elektrolyten dank der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen eine Elektrizitätserzeugung stattfände. Bei Anwendung der gewöhnlichen Ionen der konstanten Elektrode, d. h. einer Kalomelelektrode mit einer Normallösung von Chlorkalium muss, wie sich zeigen wird, diese elektromotorische Kraft, wegen der grossen Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten der *H*- und *K*-Ionen, welche sich ungefähr verhalten wie 272:42, eine ganz beträchtliche sein. Nernst[1]) hat zuerst diese Kontaktelektrizität formuliert und berechnet. Indem er die für die Umwandlung von osmotischer oder Volumenergie in elektrische Energie erhaltene Konstante als Basis nahm und die Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten mit einbezog, gelangte er zu der folgenden einfachen Gleichung:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\ T}{n_\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

worin $\frac{RT}{\varepsilon_0}$ die aus der Gleichung für die Umwandlung der Energie und

[1]) Diese Zeitschr. 4, 138. 1889.

aus dem Gasgesetz erhaltene Konstante, u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten des Kations resp. Anions, und p_1 und p_2 die osmotischen Drucke der beiden Lösungen sind.

Diese nur auf binäre Verbindungen anwendbare Formel erleidet eine geringe Abwandlung, wenn mehrwertige Ionen in Betracht kommen. Sie nimmt dann die folgende Gestalt an:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\ T}{n_e} \frac{\frac{u}{n} - \frac{v}{n'}}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt},$$

worin n und n' die Wertigkeiten des Kations resp. Anions darstellen.

Die vorstehende Formel gilt gleichwohl nur für die einfachsten Konzentrationsketten, d. h. die, in denen die Elektrolyten dieselben und nur die Konzentrationen verschieden sind. Für den Fall von Elektrolyten mit vier ganz ungleichen Ionen, aber von gleicher Dissociation, hat Nernst die Gleichung gegeben:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\ T}{n_e} \left(\frac{u-v}{u+v} - \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} \right) \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}.$$

Hier sind u und v, u_1 und v_1 die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen resp. Anionen der beiden Elektrolyten. Die nach dieser Gleichung berechneten Werte stellten sich regelmässig als zu hoch heraus. Dies wurde Anlass zu Plancks[1]) Versuch, eine exaktere mathematische Formulierung dieser Kontaktelektrizität zu gewinnen, dadurch, dass er seiner Rechnung Nernsts theoretische Vorstellungen zu Grunde legte, des weiteren aber alle osmotischen und statischen Kräfte berücksichtigte, die im Augenblick, wo die Lösungen zusammengebracht werden, im Berührungspunkte thätig sind. Die Schwierigkeiten, die sich aus der Berücksichtigung aller dieser verschiedenen Kräfte für die Rechnung ergeben, sind für binäre Verbindungen sehr gross und für mehrwertige geradezu unübersteiglich. Die Rechnung führt auf eine transcendente Gleichung, zu deren Lösung wir uns des Nernstschen Superpositionsprinzips zu bedienen haben. So gelangen wir für die Berechnung der elektromotorischen Kraft einer einfachen Konzentrationskette zu der folgenden Gleichung:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\ T}{n_e} \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt},$$

die sich von Nernsts Formel nur darin unterscheidet, dass hier an Stelle der osmotischen Drucke der zwei Lösungen deren Konzentrationen

[1]) Wied. Ann. **39**, 161. 1890. — Ibid. **40**, 561. 1890.

stehen. Gleichwohl ist für den Fall, dass die Ionen gänzlich verschieden, die Konzentrationen aber gleich sind, die Gleichung von der durch Nernst abgeleiteten völlig verschieden, nämlich:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e} \log \frac{u_1 + v_2}{v_1 + u_2} \cdot \text{Volt},$$

worin u_1 und u_2 die Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen, v_1 und v_2 die der Anionen sind. Die Anwendung der letzteren Formel durch Negbauer[1]) führte zu einer glänzenden Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Werte. Gleichwohl sind weder Nernsts noch Plancks Gleichung anwendbar für den Fall, dass nicht allein Elektrolyten mit verschiedenen Ionen, sondern auch solche in verschiedenen Konzentrationen verwandt werden. Da der Wert für diese Kontaktelektrizität zur Messung der elektromotorischen Kraft der Einzelelektroden unentbehrlich ist, musste er experimentell bestimmt werden. Für diesen Zweck wurde die Konstanz der Wasserstoffelektrode der Gaskette verwertet und die elektromotorische Kraft verschiedener Ketten gemessen, in denen die Wasserstoffelektrode konstant, die verwandten Elektrolyten aber und ihre Konzentrationen verschieden sind. Es wurde derselbe Apparat wie für die Messungen der Wasserstoff-Sauerstoffkette benutzt. Die Versuche wurden sogar gleichzeitig ausgeführt, indem die Wasserstoffelektroden zweier verschiedener Kombinationen, in denen nur der Elektrolyt verschieden war, gegeneinander gemessen wurden. Die Verbindung wurde, um Diffusion zu vermeiden, mittels etwas Baumwolle hergestellt. Um die Genauigkeit dieser Messungsmethode zu prüfen, wurden einige Bestimmungen der elektromotorischen Kraft von Ketten vom Typus: $H \overset{0.1}{HCl} \overset{0.01}{HCl} H$ vorgenommen. Die verschiedenen derartigen Bestimmungen waren gewöhnlich auf 0·001 Volt konstant, obgleich für 0·001 Normallösungen verschiedene Elektroden öfters um 0·002—0·003 Volt differierten. Die Resultate lasse ich hier auf S. 606 folgen.

Bei den umstehenden Versuchen ist der von der konzentrierten Säure umgebene Wasserstoffpol gegenüber dem verdünnten stets positiv, mit andern Worten: es tritt Wasserstoff an dem konzentrierten Pole aus der Lösung aus.

Dies entspricht den geforderten Gleichgewichtsbedingungen für den Moment des Stromschlusses. Denn um ein Gleichgewicht zu ermöglichen, muss Wasserstoff an einem Pole aus der Lösung gedrängt und

[1]) Wied. Ann. **44**, 737. 1891.

Tabelle 9.

Säure	Konzentrations-Kette	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft
Salzsäure	$\overset{N}{H}.HCl\,.\,\overset{0.01}{HCl}\,H$		
	normal — 0·1-norm.	0·0186	0·0172
	normal — 0·01-n.	0·0338	0·0367
	normal — 0·001-n.	0·0549	0·0558
	0·1-n. — 0·01-n.	0·0170	0·0188
	0·1-n. — 0·001-n.	0·0359	0·0379
	0·01-n. — 0·001-n.	0·0210	0·0191
Schwefelsäure	$H.H_2SO_4\,.\,H_2SO_4\,H$		
	normal — 0·1-norm.	0·0108	0·0084
	normal — 0·01-n.	0·0172	0·0161
	normal — 0·001-n.	0·0259	0·0244
	0·1-n. — 0·01-n.	0·0097	0·0077
	0·1-n. — 0·001-n.	0·0172	0·0160
	0·01-n. — 0·001-n.	0·0081	0·0083
Essigsäure	$H.C_2H_4O_2\,.\,C_2H_4O_2\,H$		
	normal — 0·1-norm.	0·0041	0·0032
	normal — 0·01-norm.	0·0126	0·0086
	normal — 0·001-n.	0·0148	0·0135
	0·1-n. — 0·01-n.	0·0041	0·0046
	0·1-n. — 0·001-n.	0·0106	0·0095
	0·01-n. — 0·001-n.	0·0048	0·0049
Phosphorsäure	$H.H_3PO_4\,.\,H_3PO_4\,H$		
	normal — 0·1-norm.	0·0057	0·0062
	normal — 0·01-n.	0·0113	0·0092
	normal — 0·001-n.		
	0·1-n. — 0·01-n.	0·0069	0·0058
	0·1-n. — 0·001-n.		
	0·01-n. — 0·001-n.		
Bromwasserstoff	$H.HBr\,.\,HBr\,H$		
	normal — 0·1-norm.	0·0194	0·0198
	normal — 0·01-n.	0·0367	0·0400
	normal — 0·001-n.	0·0606	0·0607
	0·1-n. — 0·01-n.	0·0192	0·0203
	0·1-n. — 0·001-n.	0·0409	0·0414
	0·01-n. — 0·001-n.	0·0186	0·0207

am andern Pole in Lösung gebracht werden; der erstere, der konzentrierte Pol, wird daher der positive sein. Die Berechnung der Zahlen der obigen Tabelle war die gewöhnliche im Falle einer Konzentrationskette. Wir können die elektromotorische Kraft einer derartigen Kette in zwei Komponenten zerlegen. Die erste ist die elektromotorische Kraft, die an die Elektroden aus der Differenz der osmotischen Drucke der *H*-Ionen an den Polen entsteht und sich nach der Gleichung

$$\pi_1 = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e} \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}$$

berechnet; die zweite die zwischen den zwei Verdünnungen entstehende Kontaktelektrizität, die sich nach der Gleichung

$$\pi_2 = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e}\left(\frac{u-v}{u+v}\right)\log\frac{p_1}{p_2}\text{ Volt}$$

berechnet; oder wir können die elektromotorische Kraft der Kette berechnen mit Hilfe der Formel

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e}\,\frac{2v}{u-v}\log\frac{p_1}{p_2}\text{ Volt.}$$

Im Falle einer ternären Verbindung wie Schwefelsäure lautet die Gleichung:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e}\cdot\frac{3v}{2(u-v)}\log\frac{p_1}{p_2}.$$

Phosphorsäure wurde in der obigen Berechnung als ternäre Verbindung angesehen, weil ihre vollständige Dissociation in *H*- und HPO_4-Ionen selbst bei 0·001 Normalverdünnung überaus unwahrscheinlich ist.

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Resultaten, wenn auch nicht in allen Fällen eine ganz glänzende, so doch alles in allem ganz befriedigend, insofern die Differenz in den Grenzen der Versuchsfehler (0·001—0·002 Volt) bleibt. Überdies ist zu beachten, dass der berechnete Wert die Differenz zwischen zwei einzelnen Berechnungen darstellt. Denn die Kontaktelektrizität wirkt der durch Differenz der osmotischen Drucke an den Polen erzeugten elektromotorischen Kraft direkt entgegen. Die ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten des *H* und des Anions lassen die verdünnte Lösung gegenüber der andern sich positiv laden, wohingegen, wie gezeigt, der verdünnte Pol sich negativ ladet. In den folgenden Tabellen gebe ich die Messungsresultate für die Fälle, wo eine Wasserstoffelektrode in normaler Salzsäure gegenüber einer Wasserstoffelektrode in verschiedenen Konzentrationen einer andern Säure, also Ketten von dem Typus $H.HCl.H_2SO_4H$, bestimmt wurden. Spalte 1 enthält die direkt gemessenen Werte, Spalte 2 die auf gewöhnliche Weise berechnete elektromotorische Kraft an den Elektroden und Spalte 3 die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten, welche also der Wert der Kontaktelektrizität zwischen den in Frage stehenden Säuren sein muss. In allen Fällen ist hier die *H.HCl*-Elektrode positiv gegenüber den andern.

Tabelle 10.

Messungen der Kontakt-Elektrizität zwischen Chlorwasserstoff und anderen Säuren.

Säuren	Konzentrationen	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Berechnete elektrom. Kraft	Differenz: Kontakt-Elektrizität
HCl — HCl	normal — 0·1-n.	0·0186	0·0541	0·0355
	„ — 0·01-n.	0·0338	0·1108	0·0770
	„ — 0·001-n.	0·0549	0·1686	0·1137
HCl — $C_2H_4O_2$	„ — normal	0·0425	0·1137	0·0712
	„ — 0·1-n.	0·0484	0·1395	0·0911
	„ — 0·01-n.	0·0519	0·1693	0·1174
	„ — 0·001-n.	0·0534	0·2007	0·1473
HCl — H_2SO_4	„ — normal	0·0061	0·0098	0·0027
	„ — 0·1-n.	0·0193	0·0644	0·0551
	„ — 0·01-n.	0·0371	0·1145	0·0774
	„ — 0·001-n.	0·0516	0·1887	0·1371
HCl — H_3PO_4	„ — normal	0·0196	0·0345	0·0149
	„ — 0·1-n.	0·0298	0·0732	0·0434
	„ — 0·01-n.	0·0427	0·1160	0·0733
	„ — 0·001-n.			
HCl — HBr	„ — normal	0·0010	0·0020	0·001
	„ — 0·1-n.	0·0182	0·0538	0·0356
	„ — 0·01-n.	0·0335	0·1106	0·0761
	„ — 0·001-n.	0·0670	0·1685	0·1110

Für die Berechnung der elektromotorischen Kraft der Einzelelektroden in der obigen Tabelle habe ich die Gleichung

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\ T}{n_e} \log \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt}$$

benutzt, wir nehmen also für die obigen Verdünnungen an, dass Schwefelsäure und Phosphorsäure binäre Verbindungen sind, eine Voraussetzung, die, wenn sie auch streng genommen unrichtig ist, doch, wie sich später zeigen wird, nur einen sehr kleinen prozentischen Fehler bei der Bestimmung der Werte für die Einzelektroden herbeiführt. Der berechnete Wert für die elektromotorische Kraft an den Elektroden dürfte wenigstens für verdünnte Lösungen dieser Säuren zu hoch, und daher die oben gegebene Zahl für die Kontakelektrizität etwas zu gross sein.

Wenn man den Wert für die Kontaktelektrizität zwischen Chlorwasserstoff und den verschiedenen Konzentrationen anderer Säuren kennt, bietet die Bestimmung der Werte für die Einzelektroden keine Schwierigkeit. Es bedarf dazu nur der Herrichtung einer konstanten Elektrode, in der Chlorwasserstoff statt Chlorkalium zu verwenden ist. Ein Paar solcher Elektroden kontrollierten sich gegenseitig, wie ich fand, bis auf 0·001 Volt, und blieben viele Wochen lang konstant.

Bei Messung derselben gegenüber einer Normalchlorkaliumelektrode zeigte sich die letztere gegenüber der Chlorwasserstoffelektrode

positiv. Der Wert für die elektromotorische Kraft ergab sich zu 0·0279. Der von Nernst für die Kette $Hg\,Hg\,Cl\,\overset{0.01}{H}Cl\,\overset{0.01}{K}Cl\,Hg\,Cl\,Hg$ erhaltene Wert war 0·0276. Die direkt gegen diese konstante Elektrode gemessenen Werte für die verschiedenen Wasserstoffelektroden finden sich in der folgenden Tabelle gegeben.

Die konstante Elektrode war stets positiv gegenüber der andern. In Spalte 1 ist der direkt gemessene Wert gegeben, in Spalte 2 der gemessene Wert für die Kontaktelektrizität, in Spalte 3 der wirkliche Wert der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffelektrode für die gegebene Verdünnung, in Spalte 4 sind die Werte der Elektroden für die verschiedenen Konzentrationen berechnet, wobei der gemessene Wert für eine Normallösung als richtig genommen ist, und Spalte 5 endlich giebt die Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten.

Tabelle 11.

Elektromotorische Kräfte der Einzel-Elektroden.

Säure	Konzentration	Direkt gemessene elektrom. Kraft	Kontakt-Elektrizität	Wirklicher Wert der elektromot. Kraft	Elektrom. Kraft berechnet	Differenzen zwischen den beob. und berechneten Werten
Essigsäure	normal	0·328	0·0712	0·399	0·399	
	0·1 „	0·338	0·0911	0·429	0·425	+ 0·004
	0·01 „	0·340	0·1174	0·457	0·455	+ 0·002
	0·001 „	0·344	0·1473	0·491	0·486	+ 0·005
Schwefelsäure	normal	0·295	0·0027	0·298	0·298	
	0·1 „	0·309	0·0554	0·364	0·358	+ 0·006
	0·01 „	0·317	0·0774	0·394	0·403	— 0·009
	0·001 „	0·326	0·1371	0·463	0·458	+ 0·005
Phosphorsäure	normal	0·309	0·0149	0·324	0·324	
	0·1 „	0·322	0·0434	0·365	0·363	+ 0·002
	0·01 „	0·329	0·0733	0·402	0·405	— 0·003
	0·001 „					
Bromwasserstoff	normal	0·287	—0·001	0·286	0·286	
	0·1 „	0·306	0·0356	0·342	0·341	+ 0·001
	0·01 „	0·323	0·076	0·399	0·398	+ 0·001
	0·001 „	0·336	0·1210	0·457	0·456	+ 0·001
Chlorwasserstoff	normal	0·289		0·289	0·289	
	0·1 „	0·307	0·0361	0·343	0·343	
	0·01 „	0·329	0·0735	0·403	0·400	+ 0·003
	0·001 „	0·344	0·1124	0·456	0·458	— 0·002

Wie man aus den zwei letzten Spalten der voraufgehenden Tabelle ersehen wird, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Resultaten eine überaus befriedigende. Es sind die oben für die Kontaktelektrizität gegebenen Werte durchgängig auf 2—5 %

genau, und auch für die Schwefelsäure, bei der der Rechnungsfehler am grössten ist, übersteigt er nicht 10%, während die für die elektromotorische Kraft der Einzelelektroden gegebenen Werte wahrscheinlich bis auf 1—3% richtig sind.

Es ist von Interesse, damit die nach der Nernstschen Formel für Konzentrationsketten mit verschiedenen Ionen:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e}\left(\frac{u-v}{u+v} - \frac{u_1-v_1}{u_1+v_1}\right)\log\frac{p_1}{p_2}\ \text{Volt}$$

berechneten Werte für die Kontaktelektrizität zu vergleichen. Es ist klar, dass wir bei Benutzung zweier ungleich dissociierten Elektrolyten wie z. B. Chlorwasserstoff und Essigsäure den obigen aus den Wanderungsgeschwindigkeiten abgeleiteten Faktor modifizieren müssen. In der obigen Gestalt gilt er nur für gleich dissociierte Lösungen, für ungleich dissociierte Lösungen verschiedener Elektrolyten sollte er lauten:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002}{n_e}\left(\frac{u-v}{u+v} - \frac{p_2}{p_1}\frac{u_1-v_1}{u_1+v_1}\right)\log\frac{p_1}{p_2}\ \text{Volt},$$

worin die Werte p_2 und p_1 die Dissociationswerte dieser Elektrolyten für die gegebenen Konzentrationen sind.

In der nachstehenden Tabelle finden sich die aus der obigen Gleichung für die Kontaktelektrizität berechneten Werte unmittelbar neben den direkt gemessenen.

Tabelle 12.

Säuren	Konzentration	Direkt gemessene Kontakt-Elektrizität	Berechnete Kontakt-Elektrizität
HCl — $C_2H_4O_2$	normal — normal	0·0712	0·0753
	„ — 0·1-n.	0·0911	0·0936
	„ — 0·01-n.	0·1174	0·1141
	„ — 0·001-n.	0·1473	0·1353
HCl — H_2SO_4	normal — normal	0·0027	0·002
	„ — 0·1-n.	0·0554	0·0467
	„ — 0·01-n.	0·0774	0·0773
	„ — 0·001-n.	0·1371	0·1273

Die Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten übersteigen für Essigsäure nicht 6%. Für Schwefelsäure ist, wie sich zufolge dem konstanten Rechnungsfehler erwarten liess, die Abweichung eine etwas grössere. Dennoch können wir wohl, angesichts der Übereinstimmung zwischen den Werten für Essigsäure, die Kontaktelektrizität für binäre Verbindungen von verschiedener Dissociation aus der obigen Gleichung bis auf 6—7% genau berechnen. Nicht zu vergessen ist, dass die vorstehend für die elektromotorische Kraft der

Wasserstoffelektrode gegebenen Werte nicht die absoluten sind, sondern direkt gemessene. Durch Subtraktion der oben für die elektromotorische Kraft der Wasserstoffelektrode gegebenen Werte von den auf Seite (594) für Wasserstoffe und Sauerstoff und auf Seite (598) für Wasserstoff und Chlor gegebenen erhalten wir die Werte für die elektromotorischen Kräfte von Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor in verschiedenen Konzentrationen verschiedener Säuren.

Es bleibt uns jetzt nur übrig, die Werte für die elektromotorische Kraft von Wasserstoff und Sauerstoff gegenüber Lösungen verschiedener Alkalien zu bestimmen. Hier boten sich Schwierigkeiten, weil es schwer ist, eine konstante Elektrode zu erhalten, in welcher wir ein Alkali brauchen können, da das rote Quecksilberoxyd (HgO) inkonstante Resultate liefert und das Quecksilberoxydul sich im Licht in das genannte und Hg zersetzt. Dennoch ergab sich, wenn das Glas aussen mit Asphalt gut überzogen wurde, dass frisch gefälltes Quecksilberoxydul, das sorgfältig gegen Licht geschützt wird, sehr konstante Werte liefert. Ein paar solche Elektroden blieben einige Wochen lang bis auf 0·001 Volt konstant. Als Elektrolyt diente eine aus metallischem Natrium dargestellte Normallösung von Natronlauge. Die Hydroxylelektrode wurde gegen die Chlorwasserstoff- und Chlorkaliumelektroden gemessen. Die Resultate waren die folgenden:

$Hg.Hg(OH)_2\ NaOH.KCl\ HgCl\ Hg$	0·1296 Volt
$Hg\ Hg(OH)_2\ NaOH\ HCl\ HgCl\ Hg$	0·1093 Volt.

Die Hydroxylelektrode war gegenüber den andern negativ, es fliesst somit innen der Strom vom Natron zum Chlorkalium. Am Berührungspunkte wird gleichwohl die aus den ungleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Na- und OH-Ionen stammende elektromotorische Kraft der umgekehrten Richtung folgen. Es ergiebt dies, nach der Planckschen Formel

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n_e} \log \frac{u_1 + v_2}{v_1 + u_2} \text{ Volt}$$

berechnet, als Kontaktelektrizität zwischen Natronlauge und Chlorkalium 0·0205 Volt, zwischen Natronlauge und Chlorwasserstoff aber 0·040 Volt, oder die elektromotorische Kraft der Hydroxylelektrode wird, gegen die Kalomelelektroden gemessen, sein:

0·1501 Volt	(1)
0·1493 Volt,	(2)

oder es wird die Hydroxylelektrode, wenn wir den Wert der Kalomelelektrode mit + 0·560 Volt ansetzen, einen solchen von + 0·411 Volt

besitzen. Gegen diese konstante Elektrode gemessen, gab Wasserstoff gegen Natronlauge und Wasserstoff gegen Kalilauge den nachstehenden in Spalte 3 gegebenen Wert. Spalte 3 giebt die gemessene Kontaktelektrizität, Spalte 4 den wirklichen und Spalte 5 den berechneten Wert der Wasserstoffelektrode.

Tabelle 13.

Elektrolyt	Konzentration	Direkt gemessene elektromot. Kraft	Kontakt-Elektrizität	Wirklicher Wert der elektromot. Kraft	Elektromot. Kraft berechnet	Differenz
Kalilauge	normal	0·920		0·920	0·920	
	0·1- „	0·898	0·0347	0·863	0·865	— 0·002
	0·01- „	0·881	0·0699	0·811	0·810	+ 0·001
	0·001- „	0·852	0·1073	0·744	0·752	— 0·008
Natronlauge	normal	0·917		0·917	0·917	
	0·1- „	0·894	0·0347	0·859	0·862	— 0·003
	0·01- „	0·876	0·0699	0·806	0·817	— 0·011
	0·001- „	0·854	0·1073	0·757	0·748	+ 0·009

Auch hier wieder darf, wie man sieht, die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten als befriedigend angesehen werden. Ebenfalls ist zu beachten, dass in jedem Falle die oben gegebenen Werte nicht die absoluten sind.

In der folgenden Tabelle sind die Werte von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorelektroden gegenüber Normallösungen von Säuren, Basen und Salzen gegeben. Sie sind sämtlich von dem mit 0·560 Volt angesetzten Werte der Normalkalomelelektrode abgeleitet.

Tabelle 14.

Elektrolyt	Wert der Wasserstoff-Elektrode	Wert der *O*-Elektrode	Wert der *Cl*-Elektrode	Elektrolyt	Wert der *H*-Elektrode	Wert der *O*-Elektrode
Schwefelsäure	— 0·262	+ 0·811		Natriumsulfat	— 0·036	+ 1·029
Chlorwasserst.	— 0·271	+ 0·607	+ 1·158	Kaliumsulfat	— 0·034	+ 1·032
$^1/_{10}$-Bromwasserstoff	— 0·218	+ 0·555		Kalilauge	+ 1·070	+ 0·024
Phosphorsäure	— 0·236	+ 0·832		Natronlauge	+ 1·066	+ 0·018
Essigsäure	— 0·161	+ 0·788		Ammoniak	+ 1·107	
Chlorkalium	— 0·028	+ 0·943	+ 1·561			
Chlornatrium	— 0·030	+ 0·939	+ 1·548			

III. Teil.

Temperaturkoëffizient der Gaskette. Änderung der Lösungstension mit steigender Temperatur.

Alle vorangehenden Messungen wurden bei Zimmertemperatur (ungefähr 17°) ausgeführt, wobei für geringe Abweichungen in der Temperatur eine Berücksichtigung der dadurch verursachten Änderung der elektromotorischen Kraft nicht für nötig gehalten wurde. Jetzt aber schien es wünschenswert, die Änderung der elektromotorischen Kraft mit Bezug auf Temperatur genau zu messen. Für diesen Zweck ward eine kleine Kette konstruiert, die in Wasser getaucht und auf jede beliebige Temperatur gebracht werden konnte (siehe Fig. 4). Zwei kleine Cylinder, ungefähr 10 cm hoch und 2 cm weit, mit an beiden Enden eingeschmolzenen Elektroden, wurden mittels eines Gummischlauches verbunden, der mittels eines feinen Schlitzes an der oberen Seite der Flüssigkeit bei wachsendem Drucke einen Durchgang gestattete. Durch diese einfache Einrichtung erhielt sich der Druck im Innern der Kette an beiden Elektroden konstant und war praktisch gleich dem Atmosphärendruck. Als Elektrolyt dient eine Lösung von 0·01-n. Schwefelsäure, welche praktisch völlig dissociiert ist. Die Cylinder wurden mit Wasserstoff resp. Sauerstoff gefüllt und das Ganze in ein weites Becherglas eingetaucht, das auf verschiedene Temperaturen gebrachtes Wasser enthielt. Sobald die Gaskette Zeit gefunden hatte, eine konstante Temperatur zu erreichen, nach einer Viertelstunde ungefähr, wurden dann die Messungen vorgenommen. Der Zweck der Doppelelektroden an jedem Cylinder war der, Kontrollmessungen mit einem neuen Elektrodenpaar zu ermöglichen. Die verschiedenen Messungen stimmten für eine gegebene Temperatur auf 0·001 bis 0·002 Volt überein; die Werte der folgenden Tabelle (S. 614) sind die Mittel aus vier Messungsreihen.

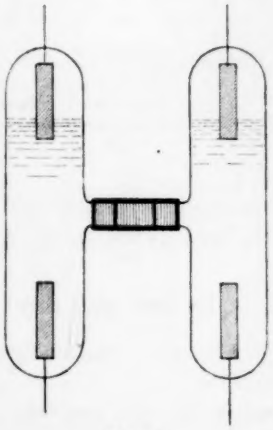


Fig. 4.

Wie man sieht, sinkt die elektromotorische Kraft, wenn die Temperatur steigt. Dieser Wechsel in der elektromotorischen Kraft und ebenso seine Richtung liessen sich vorhersehen. Um einen klaren Einblick in eine derartige Änderung der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur zu gewinnen, müssen wir die Erscheinung auf

rein thermodynamische Prinzipien zurückführen. Die von Helmholtz und Sir William Thomson aufgestellte Hypothese, dass sich in der Kette die chemische Energie ohne Verlust in elektrische umwandelt, wurde, wie schon erwähnt, durch die thermodynamischen Untersuchungen von Gibbs und später ganz unabhängig von diesen durch Helmholtz selbst als unrichtig erwiesen. Aus seinen Versuchen über den Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Temperatur zog Gibbs den Schluss, dass sich die chemische Energie nicht vollständig in elektrische umwandelt, dass stets eine bestimmte Wärmemenge q, die aus dem Durchgang des Stromes stammt, auftreten oder verschwinden wird. Wenn ein gewisser Betrag Wärme frei wird, steigt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, wohingegen, wenn Wärme absorbiert wird, die elektromotorische Kraft sinkt.

Tabelle 15.

Temperatur-Bestimmungen.

Temperatur	Elektromot. Kraft	Temperatur	Elektromot. Kraft
0°	1·090	45°	1·025
15	1·075	50	1·016
20	1·065	55	1·008
25	1·057	60	1·001
35	1·041	68	0·988
40	1·033		

Es lässt sich dies wie folgt formulieren:

$$\varepsilon_0 d\pi = (s_2 - s_1)\, dT = \frac{q}{T} dT$$

worin ε_0 die mit einem Gramm-Äquivalent des Metalls verbundene Ladung Elektrizität, s_2 und s_1 die Entropien des Anfangs- und Endzustandes nach der Absorption resp. Entwickelung der Wärmemenge und q diese Wärmemenge darstellen. Durch Transponieren erhalten wir aus der obigen Gleichung:

$$q = \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$$

Diese Wärmemenge q ist indes nicht gleich der elektrischen Energie, die aus dem Durchgange der Elektrizitätsmenge ε_0 resultiert, denn mit der Existenz der Elektrizitätsmenge ε_0 verknüpft sich untrennbar die Erzeugung eines gewissen Betrages an chemischer Energie. Setzen wir nun für die elektrische und chemische Energie E_e und E_c, so haben wir:

$$E_e = E_c + \varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT},$$

oder die elektrische Energie der Kette ist gleich ihrer chemischen Energie, vermehrt um einen Faktor, der der absoluten Temperatur und dem Temperaturkoëffizienten der Kette proportional ist. Wenn $E_e < E_c$ ist, wird die Kette mit steigender Temperatur ein Sinken der elektromotorischen Kraft zeigen, zugleich eine entsprechende Wärmeabsorption; ist indes $E_e > E_c$, so wird die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur steigen unter gleichzeitiger Entwickelung von Wärme.

Machen wir von diesen Betrachtungen Anwendung auf die Wasserstoffsauerstoffkette, so finden wir die elektrische Energie geringer als die chemische. Denn, indem wir in der obigen Gleichung einsetzen, erhalten wir für 17°, wenn wir nach der bekannten Methode für E_c und E_e Wärmeäquivalente substituieren:

$$495{\cdot}4\,K = 682{\cdot}7\,K + 2\,\varepsilon_0\,T\frac{d\pi}{dT}$$

oder $2\,\varepsilon_0\,T\frac{d\pi}{dT} = 187{\cdot}3$, woraus sich der Wert des Temperaturkoëffizienten ergiebt:

$$\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}00140.$$

Wenden wir diese Berechnungsmethode auf die obigen Rechnungsreihen an, so erhalten wir die folgenden Werte für den Temperaturkoëffizienten.

Tabelle 16.

Messungen der Temperatur-Koëffizienten der Wasserstoff-Sauerstoff-Gaskette.

Temperatur	Beobachtete elektromot. Kraft	Berechnete Temp.-Koëffiz.	Temperatur	Beobachtete elektromot. Kraft	Berechnete Temp.-Koëffiz.
0°	1·090	0·001411	45°	1·025	0·001412
15	1·075	0·001400	50	1·016	
20	1·065	0·001410	55	1·008	0·001414
25	1·057	0·001410	60	1·001	
35	1·041	0·001412	68	0·988	0·001413
40	1·033				

Die vorliegenden berechneten Werte zeigen eine ganz vortreffliche Übereinstimmung, und es lässt sich der mittlere Wert für den Temperaturkoëffizienten der Wasserstoffsauerstoffkette ungefähr mit 0·001411 ansetzen.

Eine zweite Reihe Messungen wurde ausgeführt, bei denen nicht zwei verschiedene Gase Anwendung fanden, sondern Wasserstoff von verschiedener Temperatur die beiden Elektroden bildete. Den Apparat zeigt Figur 5. In beiden Enden des U-förmigen Glasrohrs, dessen Arme

ungefähr 20 cm Länge und 2·5 cm Durchmesser hatten, waren Platinelektroden eingeschmolzen. Der eine Arm des U-Rohres war von einem ca. 7 cm weiten Cylinder umgeben, der an beiden Seiten offen war und mittels eines Korkes den Arm fest umschloss. In diesen Cylinder wurde Eis gegeben, um das die Elektrode umgebende Gas auf 0° zu erhalten; der andere Arm des U-Rohres war in ähnlicher Weise mit einem Cylinder umschlossen, nur dass der letztere hier oben mit einem Rückflusskühler und unten mit einem kleinen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt kommunizierte. In den Kolben wurden verschiedene Flüssigkeiten gegeben, die, zum Sieden gebracht, das die Elektrode umgebende Gas auf

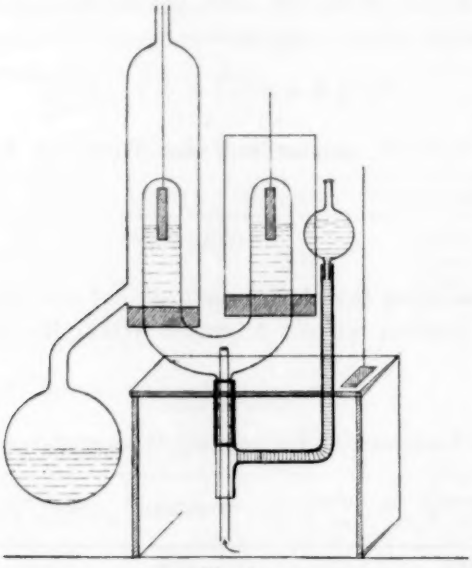


Fig. 5.

einer bestimmten Temperatur, eben der des Siedepunktes der angewandten Flüssigkeit, erhielten. Mittels des die äussere Verbindung mit der Luft herstellenden Kölbchens *A*, dessen Flüssigkeit mit der, in die die Elektroden eintauchten, auf ein Niveau gebracht werden konnte, wurde der Druck in dem Apparat praktisch konstant erhalten. Die elektromotorischen Kräfte für verschiedene Temperaturen zwischen den Elektroden waren, wie aus der folgenden Tabelle von Messungen ersichtlich, sehr gering, und es haben die Werte wahrscheinlich weiter keine Bedeutung, als dass sie ein allmähliches Steigen der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur anzeigen. Wiederholte Messungen zeigten gleichwohl eine Konstanz bis auf weniger als 0·0005 Volt. Die nachstehen-

den Werte sind das Mittel aus fünf Messungsreihen. Die Elektrode von höherer Temperatur war gegenüber der anderen stets positiv. Als Elektrolyt diente 0·01-normal Schwefelsäure, deren Dissociation praktisch konstant ist.

Tabelle 17.

Temperatur-Bestimmungen mit Wasserstoff.

Temperatur-Unterschied	Gemessene elektrom. Kraft	Temperatur-Unterschied	Gemessene elektrom. Kraft
0°—18°	0·0017	0°—56°	0·0062
0°—35°	0·0031	0°—66°	0·0092
0°—46°	0·0044		

Es liess sich voraussehen, dass die Werte sehr klein ausfallen würden, denn eine solche Temperaturkette ist in gewisser Hinsicht das Analogon der Konzentrationskette, die bereits besprochen wurde, insofern wir es hier wie dort, bei dem im Innern der Kette vor sich gehenden Prozesse, im wesentlichen mit einer Differenz im osmotischen Drucke zu thun haben und die elektromotorische Kraft den Massstab für die Tendenz gegen ein Gleichgewicht hin bildet.

Formulieren wir die an den beiden Elektroden vorhandenen elektromotorischen Kräfte in der gewöhnlichen Weise. Die der ersten, auf 0° erhaltenen ist

$$\pi_1 = 0{\cdot}0002\, T_1 \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt},$$

worin P_1 die Lösungstension des Wasserstoffs und p_1 den osmotischen Druck der 0·01 Schwefelsäurelösung darstellen. Die elektromotorische Kraft an der zweiten Elektrode von höherer Temperatur lässt sich darstellen durch

$$\pi_2 = 0{\cdot}0002\, T_2 \log \frac{P_2}{p_2} \text{ Volt}.$$

Natürlich werden p_1 und p_2 verschiedene Werte haben, weil der osmotische Druck proportional der absoluten Temperatur steigt.

Die einzige andere Variable ist die Lösungstension. Dass diese mit wechselnder Temperatur wechselt, folgt gewissermassen aus der Natur dieses Gliedes, das, abgesehen von der Interpretation, die ihm gegeben wurde, um die dem osmotischen Druck an der Elektrode entgegenwirkende und auf ein Gleichgewicht hinstrebende Kraft darzustellen, eine einfache Integrationskonstante ist. Gleichwohl ist diese Integrationskonstante wie der osmotische Druck nicht unabhängig von der Temperatur; ob sie aber wie dieser proportional der absoluten

Temperatur steigt, oder mit zunehmender Temperatur fällt, ist eine Frage, auf die die vorstehenden Messungen einiges Licht werfen dürften.

Unter „Thermoketten" sagt Nernst[1]): „Der Strom floss in der Lösung stets von der kälteren zur wärmeren Elektrode. Wir haben hieraus zu schliessen, dass die elektrolytische Lösungstension der *Hg*-Elektrode mit steigender Temperatur steigt." Ähnlich sagt Ostwald[2]) unter „Lösungsdruck", indem er nach Analogie der Dampfspannungen urteilt: „Die Grösse P, der elektrolytische Lösungsdruck, ist eine dem Metall eigentümliche Konstante, welche im übrigen nur noch von der Temperatur abhängt, und zwar meist mit zunehmender Temperatur zunimmt."

Kehren wir jetzt zu den obigen Gleichungen zurück, die die elektromotorischen Kräfte der Einzelelektroden darstellen.

Unter Kombination gelangen wir zu der elektromotorischen Kraft der Kette

$$\pi = 0{\cdot}0002\left(\log\frac{P_1^{T_1}}{p_1^{T_1}} - \log\frac{P_2^{T_2}}{p_2^{T_2}}\right)\text{Volt},$$

woraus wir erhalten

$$10^{\frac{\pi}{0{\cdot}0002}} = \frac{P_1^{T_1}}{P_2^{T_2}} \cdot \frac{p_2^{T_2}}{p_1^{T_1}}.$$

Der verwendete Elektrolyt war 0·01-normal Schwefelsäure und der partielle osmotische Druck des Wasserstoffs dieser Lösung wird für 0° 0·294 Atm. betragen[3]). Substituieren wir nun in der obigen Gleichung die elektromotorische Kraft für eine Differenz von 35°, und transponieren wir, so erhalten wir

$$\frac{P_1^{273}}{P_2^{308}} = \frac{10^{25} \times 0{\cdot}294^{273}}{0{\cdot}663^{308}}.$$

Dies giebt als Wert für $\frac{P_1^{273}}{P_2^{308}}$ in runden Zahlen 8. Somit ist P_1 grösser als P_2, oder mit anderen Worten, der Lösungsdruck nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Die Richtigkeit des obigen theoretischen Schlusses können wir dadurch prüfen, dass wir nach der voraufgehenden Formel Rechnungen ausführen, nachdem wir die Lösungstensionswerte eingesetzt haben. Die Lösungstension für Wasserstoff lässt sich annähernd durch Berechnung aus der elektromotorischen Kraft des Wasserstoffs gegenüber einer Lö-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 172. 1889.
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, S. 852.
[3]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 129.

sung von 0·01-normal Schwefelsäure bestimmen. Dieser Wert ist für 0° ungefähr 0·170 Volt, oder P_1 ist gleich $10^{6.20}$ Atm. Es braucht dieser Wert nur in die Gleichung

$$\pi = 0{\cdot}0002\left(\log\frac{P_1^{T_1}}{p_1^{T_1}} - \log\frac{P_2^{T_2}}{p_2^{T_2}}\right)$$

eingesetzt zu werden, um klar werden zu lassen, dass, wenn wir die Annahme machen, dass die Lösungstension proportional der absoluten Temperatur zunimmt, wir dadurch zu ganz enormen Werten für die elektromotorische Kraft gelangen, und dass die Differenzen viele Male grösser sind als die gemessenen Werte. Gleichwohl erhalten wir, wenn wir den obigen theoretischen Schluss, dass die Lösungstension mit der Temperatur abnehme, als richtig annehmen, Werte, die von den gemessenen sehr wenig abweichen, wie die folgende Tabelle lehrt.

Tabelle 18.

Temperatur-Unterschied	Elektrom. Kraft beobachtet	Elektrom. Kraft berechnet
0° — 18°	0·0017	0·0028
0° — 35°	0·0031	0·0045
0° — 46°	0·0044	0·0072
0° — 56°	0·0062	0·0099
0° — 66°	0·0092	0·0126

Die leidliche Übereinstimmung der Unterschiede ist überaus bemerkenswert, besonders wenn wir uns erinnern, dass die für p_1 und P_1 gegebenen Werte nur grobe Annäherungen sind, bei denen auf das Steigen des osmotischen Druckes, das aus der wachsenden Dissociation des Wassers bei zunehmender Temperatur resultiert, gar keine Rücksicht genommen, noch auch irgend eine Korrektur für das an der Berührungsfläche der kalten und warmen Flüssigkeit erzeugte Potential angebracht wurde.

Weisen wir der Lösungstension des Wasserstoffs und Sauerstoffs Werte zu, und berechnen wir die elektromotorische Kraft, wie in dem voraufgehenden Falle, so finden wir die Annahme, dass die Lösungstension mit steigender Temperatur abnimmt, aufs neue bestätigt. Die Schwierigkeiten, die sich der absoluten Berechnung bieten, sind allzugross, als dass sich mehr als Differenzen geben lassen. In der folgenden Rechnung ist P_H wie früher gleich $10^{6.20}$ gesetzt, und da nun Sauerstoff gegen eine 0·01-normale Lösung von Schwefelsäure einen Wert von 0·960 Volt giebt, lässt sich P_O gleich 10^{34} setzen.

Tabelle 19.

Temperatur-Unterschied	Differenz in der berechneten elektrom. Kraft	Differenz in der beobachteten elektrom. Kraft
0° — 15°	— 0·015	— 0·005
15° — 25°	— 0·018	— 0·007
25° — 35°	— 0·016	— 0·015
35° — 45°	— 0·016	— 0·018
45° — 55°	— 0·017	— 0·022
55° — 68°	— 0·020	— 0·026

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten kann als eine äusserst befriedigende angesehen werden, und das wichtigste: die berechnete elektromotorische Kraft sinkt mit steigender Temperatur, wohingegen in dem Falle, wo Wasserstoff allein verwandt wurde, ein allmähliches Steigen in dem berechneten Werte sichtbar wird, was beides mit der Erfahrung übereinstimmt. Die allgemeine Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten deutet auf die Richtigkeit des Schlusses, zu dem wir auf theoretische Gründe hin gelangt sind, das heisst, die Lösungstension ändert sich mit wechselnder Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur proportional der absoluten Temperatur ab.

Schluss.

Die wichtigsten Resultate der auf den voraufgehenden Seiten mitgeteilten Untersuchungen mögen hier am Schlusse eine kurze Zusammenfassung finden. Das Ziel war, zu prüfen, ob die Nernstsche Theorie der Flüssigkeitsketten die von Prof. Ostwald angenommene Gültigkeit für die Gasketten besitze. Die Ergebnisse der Versuche resumieren sich wie folgt.

1. Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Grösse und der Beschaffenheit der Elektroden, wenn dies unangreifbare sind.

2. Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Natur und Konzentration des Elektrolyten, insofern sich bei Verwendung von Säuren, Basen und Salzen als Elektrolyten ein konstanter Wert von ungefähr 1.075 Volt ergab.

3. Die elektromotorische Kraft der Gaskette lässt sich in zwei Komponenten auflösen, die die an jedem der Pole herrschenden Potentiale darstellen. Es wurde versucht, die absoluten Werte dieser Poten-

tiale durch direkte Messung und nachfolgende Elimination der Kontaktelektrizität festzustellen.

4. Es wurde die Änderung in der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur gemessen und daraus der Temperaturkoëffizient bestimmt. Die Weiterentwickelung der Nernstschen Formel für steigende Temperatur liess sich in dem folgenden allgemeinen Satze formulieren: „Die Lösungstension ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur, proportional der absoluten Temperatur, ab.“

Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten.[1])

Von

W. Nernst.

(Mit 9 Textfiguren.)

Inhalt:

1. Plan der Untersuchung. — 2. Prinzip der Methode. — 3. Beschreibung der Apparate. — 4. Versuchsanordnung. — 5. Über einige Abänderungen. — 6. Verwendbarkeit des Apparats zur Bestimmung der Leitfähigkeit. — 7. Besprechung der Fehlerquellen. — 8. Einfluss der galvanischen Polarisation. — 9. Absolute Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. — 10. Messungen. — 11. Vergleich mit der elektrometrischen Methode.

1. Plan der Untersuchung.

Das Verhalten jeder isotropen Substanz gegenüber äusseren elektrischen Einflüssen ist bekanntlich bei gegebener Temperatur durch zwei elektrische Konstanten definiert, nämlich durch seine galvanische Leitfähigkeit und durch sein dielektrisches Vermögen (Dielektrizitätskonstante); während die erstere Grösse als das Mass der Fähigkeit, die Elektrizität zu leiten, anzusehen ist, kann die zweite als das Mass der Fähigkeit, bei gegebener Potentialdifferenz die elektrostatische Anziehung in die Ferne zu transportieren, gelten und daher passend kurz als dielektrische Leitfähigkeit bezeichnet werden.

Die Analogie zwischen galvanischer und dielektrischer Leitfähigkeit wird am anschaulichsten, wenn wir uns eine Substanz in einem prismatischen Troge vom Querschnitt q und der Länge l befindlich und die beiden Endseiten des Troges durch Elektroden gebildet denken; sei E die Klemmspannung der Elektroden, so ist die Stromintensität durch den Ausdruck $EK\frac{q}{l}$, die elektrostatische Anziehung der Elektroden durch $E^2D\frac{q}{l}$ gegeben, worin K die galvanische, D die dielektrische Leitfähigkeit bedeutet; wir werden, wie allgemein üblich, K für

[1]) Die hier beschriebenen Apparate wurden auf der Naturforscherversammlung in Nürnberg 1893 demonstriert; eine kurze Beschreibung der Methode findet sich in den „Göttinger Nachrichten“ vom 20. Dezember 1893.

Quecksilber, D für Luft gleich eins setzen. — Bekanntlich kann man D identisch mit obiger Definition auch als den Faktor definieren, der die Verminderung der elektrostatischen Anziehung zweier geladenen Kugeln angiebt, wenn wir sie bei konstant erhaltenem Abstand und Ladungen von Luft in das betreffende (als absolut nichtleitend vorausgesetzte) dielektrische Medium bringen, oder auch, was für das folgende wichtig ist, als das Verhältnis der Kapazitäten eines mit der dielektrischen Substanz zu einem gleichen mit der Normalsubstanz (Luft) erfüllten Kondensator.

Die Bestimmungen der galvanischen Leitfähigkeit, speziell von Salzlösungen, haben in neuerer Zeit zu zahlreichen weitgehenden Folgerungen geführt; sind doch im engsten Anschluss daran die Theorien der elektrolytischen Dissociation, des chemischen Gleichgewichts in Lösungen, der Hydrodiffusion, des Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung u. s. w. entstanden. Das bisherige Studium der dielektrischen Leitfähigkeit erwies sich im Vergleich hierzu weniger fruchtbar und zwar, wie ich glaube, hauptsächlich aus dem Grunde, weil es an einer Methode fehlte, durch welche die dielektrische Leifähigkeit mit derselben Sicherheit und Einfachheit zu bestimmen war, wie die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte durch diejenige von F. Kohlrausch. Die exakte Bestimmung der dielektrischen Leitfähigkeit gehörte bisher zu den schwierigsten Aufgaben der messenden Physik, wenigstens differieren die Angaben verschiedener Beobachter sehr erheblich.

Es schien daher in hohem Grade wichtig, in den Besitz einer einfachen und dabei hinreichend genauen Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten (D. E.) flüssiger Körper zu gelangen. Wie die folgende kleine Tabelle lehrt,

	D. E.		D. E.
Gase	1·0	Ester	6—9
Kohlenwasserstoffe	1·7—2·6	Essigsäure	9·7
Schwefelkohlenstoff	2·6	Alkohol	26·0
Äther	4·1	Wasser	80

lassen bereits die bisherigen Bestimmungen mit Sicherheit erkennen, dass man es hier mit einer für die chemische Natur sehr charakteristischen Konstanten zu thun hat, deren Zahlenwert ausserordentlich viel stärker für die verschiedenen Flüssigkeiten variiert, als z. B. Dichte oder optisches Brechungsvermögen. Aus diesem Grunde dürfte die D. E. nicht nur zur Individualisierung chemischer Präparate, sondern auch für die analytische Untersuchung von Flüssigkeitsgemischen häufig mit grösserem Vorteile zu verwenden sein, als etwa die oben genannten beiden Eigenschaften.

Allein keineswegs nur vom allernächsten praktischen Standpunkte aus dürfte eine weitergehende Benutzung des dielektrischen Vermögens der Stoffe anzustreben sein; die D. E. beansprucht in mehrfacher Hinsicht hohe theoretische Wichtigkeit. Einerseits nämlich ist die Quadratwurzel aus D. E. im Sinne der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie identisch mit dem Brechungsvermögen n für unendlich lange Wellen und der Ausdruck:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{M}{d}$$

worin M das Molekulargewicht und d die Dichte der Substanz bezeichnen, liefert daher die Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen; andererseits habe ich kürzlich[1]) gezeigt, dass die dissociierende Kraft des Lösungsmittels mit ihrer Dielektrizitätskonstante in offenbarem Zusammenhange steht, und dass somit letztere auch massgebend ist für die chemische Wirksamkeit gelöster Stoffe.

Ich möchte schliesslich hier auf einen Punkt hinweisen, der, soweit mir bekannt, noch nicht beachtet worden ist. Wenn man ein chemisches System dielektrisch polarisiert, so wird damit im allgemeinen eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts verbunden sein; setzen wir der Einfachheit willen ein homogenes System voraus, so wird die Verschiebung des Gleichgewichts in dem Sinne erfolgen, dass eine Zunahme der dielektrischen Leitfähigkeit erfolgt. Die betreffenden Formeln sind, wenigstens für Gase, leicht zu erhalten, indem man die mit der Verschiebung des Gleichgewichts verbundene Änderung der freien Energie gleich der Differenz der elektrischen Energiegrössen setzt, die man ohne und mit der betreffenden Verschiebung dem betrachteten chemischen System durch die Elektrisierung zuführt. Es ist hier nicht der Ort, diese Formeln zu entwickeln; bemerkt sei nur, dass die Dielektrizitätskonstante durch eine derartige Wirkung stets vergrössert wird. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass die unerwartet hohen Werte der dielektrischen Leitfähigkeit, die gewisse (und zwar, wie es scheint, gerade die zur Association der Moleküle neigenden) Substanzen aufweisen, auf eine derartige chemische Arbeitsleistung bei Elektrisierung zurückzuführen sind; allein es fehlt noch an experimentellen Daten, um weiter in dieser Richtung vorzugehen.

Die grösste Schwierigkeit bei der Bestimmung der dielektrischen Leitfähigkeit besteht in der Eliminierung der gleichzeitigen galvanischen Leitfähigkeit, und der experimentelle Nachweis, dass den leitenden Sub-

[1]) Göttinger Nachr. Nr. 12. 1893; diese Zeitschr. **13**, 531. 1894.

stanzen gerade wie den Isolatoren ein wohlcharakterisiertes dielektrisches Vermögen zukommt, gehört zweifellos zu den wichtigsten neueren Errungenschaften auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre; bekanntlich ist es das Verdienst von Cohn und Arons[1]), diesen Nachweis auf mehrfache Weise, teils durch Untersuchung des Ladungsverlaufs eines leitenden Kondensators, teils durch direkte Kraftmessungen im Elektrometer (wobei der störende Einfluss der galvanischen Polarisation durch Anwendung von Wechselströmen vermieden wurde) erbracht zu haben.

Neuerdings sind auch von Cohn und anderen mit Hilfe sehr schneller (Hertzscher) Schwingungen Dielektrizitätskonstanten leitender Stoffe gemessen worden[2]).

Bezüglich der Anforderungen, die an eine im weiteren Umfange brauchbare Methode zur Bestimmung der D. E. zu stellen ist, dürfte folgendes zu bemerken sein. Eine erste Vorbedingung besteht offenbar darin, dass auch geringe Mengen eines Präparats der Untersuchung unterworfen werden können. Ferner muss eine solche Methode so beschaffen sein, dass sie auch auf nicht völlig isolierende Substanzen (wie z. B. Ester, Alkohole, Säuren, Ketone) anwendbar ist, weil andernfalls das Gebiet ihrer Brauchbarkeit allzusehr eingeschränkt werden würde. Vollkommen verwerflich ist natürlich von vornherein jede Methode, bei der spurenweise Leitfähigkeit grosse Fehler bedingt.

Ich glaube nun, dass die unten beschriebene Methode den obigen Anforderungen genügt, indem sie ermöglicht, in wenigen Minuten eine hinreichend genaue Messung mit sehr geringen Substanzmengen auszuführen. Geringe Leitfähigkeit der Substanz stört nicht nur nicht, sondern wird sogar gleichzeitig mitbestimmt, was für die nähere Charakterisierung der untersuchten Substanz häufig von Vorteil sein dürfte. Die Methode arbeitet, soweit ich habe sehen können, völlig exakt, wenn die von mir gegebenen Vorschriften innegehalten werden; für die Richtigkeit von Zahlen aber, die mit irgendwie von den meinigen verschiedenen Apparaten erhalten werden, möchte ich jetzt schon jede Garantie ablehnen (vgl. besonders Kap. „Fehlerquellen“ und „Polarisation“).

2. Prinzip der Methode.

Wenn in der beigezeichneten Wheatstoneschen Brückenkombination (Fig. 1) w_1 und w_2 zwei kapazitätsfreie Widerstände, c_1 und c_2

[1]) Wied. Ann. **28**, 454. 1886; **33**, 13 u. 31. 1888; vergl. auch Cohn, Wied. Ann. **38**, 42. 1889 und Winkelmann, Handbuch der Physik, Kap. „Dielektrizität“ von Graetz.

[2]) Vergl. darüber P. Drude, Physik des Äthers S. 461 ff. Stuttgart 1894.

zwei gut isolierende Kondensatoren bedeuten, so liefert beim Schliessen oder beim Öffnen des Stromes das Galvanometer bekanntlich nur dann keinen Ausschlag, wenn

$$w_1 : w_2 = c_2 : c_1 \qquad (1)$$

ist. Ersetzt man die konstante Säule und das Galvanometer durch Induktionsrolle und Telephon, so schweigt dasselbe nur dann, wenn obige Proportion erfüllt ist. Da nun die Kapazität eines Kondensators direkt proportional der D. E. des benutzten Isolators ist, so kann man auf diesem Wege die D. E. sehr gut isolierender Substanzen einfach und genau bestimmen. Die Methode wurde in H. F. Webers Laboratorium mit gutem Erfolge von Palaz[1]) angewendet, der einen Schleifkontakt so lange verschob, bis das Telephon zum Schweigen kam, und so das Verhältnis $w_1 : w_2$ direkt bestimmte. Ich habe die Versuche von Herrn Palaz wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass ich von vornherein $w_1 = w_2$ machte und die Kapazität eines Kondensators so lange variierte, bis das Telephon zum Schweigen kam. Mit gleichem Erfolge kann man die beiden Widerstände w_1 und w_2 durch zwei Kapazitäten c_1' und c_2' ersetzen, dann schweigt das Telephon, wenn

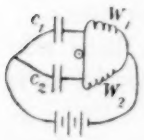


Fig. 1.

$$c_1' : c_2' = c_1 : c_2 \qquad (2)$$

ist (Methode von Gordon)[2]).

Sobald jedoch in der oben gezeichneten Kombination oder ihren Abänderungen ein Kondensator schlecht isoliert, so tritt an Stelle des Schweigens im Telephone ein mehr oder weniger verwaschenes Minimum auf; schlechte Isolation bedingt zwar keine wesentlichen prinzipiellen Fehler, wohl aber grosse Ungenauigkeit, so dass spurenweises Leitungsvermögen des dielektrischen Mediums bereits grosse Unsicherheit bedingt.

Man hat wohl die Leitfähigkeit dadurch zu eliminieren gesucht, dass man die zu untersuchende dielektrische Substanz in einem Glastroge eingeschlossen zwischen die Kondensatorplatten brachte. Allein dies ist ein höchst bedenkliches Verfahren, denn eine nur mässig leitende Substanz verhält sich vermöge ihrer elektrostatischen Influenz bei dieser Versuchsanordnung so, als ob sie eine unendliche grosse D. E. hätte, und schlecht leitende Substanzen liefern zwar endliche, aber viel zu

[1]) Journ. de phys. (2) **5**, 370. 1885; vergl. auch Elsas, Wied. Ann. **44**, 654. 1891.

[2]) Vergl. F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik (7. Aufl.), S. 362.

grosse Werte[1]). Diese Abänderung bringt also sehr gefährliche prinzipielle Fehler in die obigen an sich brauchbaren Methoden hinein, und es ist daher in allen Fällen vorzuziehen, die Kondensatorplatten in leitende Berührung mit dem dielektrischen Medium zu bringen.

Ein einfacher Kunstgriff erlaubt es nun nach obigen Methoden auch mit leitenden Substanzen richtige und genaue Zahlen zu erhalten. Denken wir nämlich, dass etwa in Fig. 1 der Kondensator c_1 schlecht isoliere, dann ist es, wie erwähnt, nicht möglich, ein brauchbares Minimum zu erhalten, wohl aber gelingt dies, wenn wir dem zweiten Kondensator ebenfalls eine geeignete Leitfähigkeit durch Nebenschluss künstlich erteilen. Wählen wir den einfachsten Fall, der auch für die praktische Anwendung am vorteilhaftesten ist, nämlich, dass

$$w_1 = w_2 \tag{3}$$

ist; der Widerstand des schlecht isolierenden Kondensators c_1 sei w_3, und derjenige des am Kondensator c_2 gelegten Nebenschlusses sei w_4, dann muss das Telephon zum Schweigen kommen, wie aus einfachen Symmetriegründen ersichtlich ist, wenn sowohl

$$c_1 = c_2, \tag{4}$$

als auch

$$w_3 = w_4 \tag{5}$$

ist. In der That beobachtete ich, dass sowohl bei der Veränderung von c_2 wie von w_4 ein Minimum auftritt, von denen das erstere als Kapazitäts-, das letztere als Widerstandsminimum bezeichnet sei. Man erhält also durch direkte Messung, sowohl Leitfähigkeit, wie Kapazität des mit der dielektrischen Substanz beschickten Kondensators c_1, indem man diese Grössen ja nur an der Kapazität des Messkondensators c_2 und dem Widerstande des Nebenschlusses w_4 abzulesen braucht. Natürlich muss der Nebenschluss w_4 kapazitätsfrei sein, oder aber es muss dafür eine entsprechende Korrektion angebracht werden.

Strenggenommen werden auch die Widerstände w_1 und w_2 eine gewisse Kapazität besitzen; diese kann unter Umständen sehr störend wirken, aber ihr Einfluss verschwindet offenbar gänzlich, wenn wir w_1 und w_2 in jeder Hinsicht (Material, geometrische Form) gleich machen,

[1]) Es ist z. B. ganz unmöglich, wie schon kürzlich Werner (Wied. Ann. **47**, 613) konstatierte und wie ich durchaus bestätigt fand, die D. E. des Alkohols nach dieser Methode zu bestimmen; bereits bei dem sehr viel schlechter leitenden Anilin fand ich die Methode selbst unter sehr günstigen Umständen (hohe Schwingungszahl, Trog mit dünnen Glasplatten) durchaus unstatthaft.

so dass ihre Kapazitäten ebenfalls gleich werden. Dann werden die Gleichungen (4) und (5) wiederum ganz streng gelten.

Obwohl das im vorstehenden gesagte zum Verständnis der Methode ausreichen dürfte, so wird es nützlich sein, die hier obwaltenden Verhältnisse etwas weiter zu erläutern. Bekanntlich kommt das Telephon in der Brücke nur dann zum Schweigen, wenn (Gleichheit von w_1 und w_2 vorausgesetzt) die im dritten und vierten Zweig verlaufenden Wechselströme gleiche Intensität und Phase haben; ein zu einem Widerstand parallel geschalteter Kondensator bedingt nun aber eine Phasenverschiebung, und dies ist der Grund, dass es durch Veränderung des Widerstandes im entsprechenden Brückenzweig nicht möglich ist, das Telephon zum Schweigen zu bringen, und dass dies nur stattfindet, wenn die Gleichungen (4) und (5) gleichzeitig erfüllt sind.

Das Problem der Wheatstoneschen Brücke für Wechselströme unter Berücksichtigung von Kapazität, Selbstinduktion und Polarisation der einzelnen Zweige ist von Wietlisbach[1]) und besonders eingehend von Oberbeck[2]) behandelt worden; für den uns besonders interessierenden Fall (vier Widerstände, zwei parallel gespaltete Kapazitäten) fand Oberbeck als Nullpunktsbedingung

$$w_1 c_1 = w_2 c_2 \text{ und } w_1 w_4 = w_2 w_3 \qquad (6)$$

woraus sich die Gleichungen (4) und (5) sofort ergeben, wenn wir

$$w_1 = w_2$$

setzen. Ich habe wohl gelegentlich von Gleichung (6) Anwendung bei Messungen gemacht, allein häufig störte dabei die Kapazität der Widerstände w_1 und w_2, so dass der theoretisch einfachste Fall $w_1 = w_2$ auch für die Messungen entschieden am vorteilhaftesten ist.

Ich möchte schliesslich noch ausdrücklich bemerken, dass die in diesem Abschnitt mitgeteilten Gleichungen keineswegs neu sind; neu ist nur, so viel mir bekannt, ihre Verwendung zur Bestimmung der dielektrischen Leitung galvanisch leitender Substanzen. Auch möchte ich noch hervorheben, dass F. Kohlrausch[3]) kürzlich bei Widerstandsmessungen mit Telephon die störende Kapazität seiner Widerstände durch parallel geschaltete Kondensatoren in manchen Fällen unschädlich machen konnte, also zur Korrektion das gleiche Prinzip wie ich zur eigentlichen Messung benutzte; diese Arbeit erschien übrigens erst, als ich mit meinen Untersuchungen bereits begonnen hatte. Ich sah jedoch

[1]) Monatsber. der Berl. Akad. 1879, S. 280.

[2]) Wied. Ann. **17**, 816. 1882; vgl. auch die daran sich anschliessenden Rechnungen von M. Wien, ibid. **47**, 636. 1892.

[3]) Wied. Ann. **49**, 249. 1893.

bald, dass in der Ausführung die Sache nicht so einfach war, als es ursprünglich schien, und dass die eigentliche Arbeit erst begann, als es sich um die Eliminierung jener zahllosen kleinen Störungen handelte, deren Natur klargestellt werden muss, ehe man von einer exakten Messungsmethode sprechen darf.

3. Beschreibung der Apparate.

Die Apparate sind nach dem früheren: 1. Induktionsapparat mit Batterie, 2. Verzweigungswiderstände w_1 und w_2, 3. Messkondensator (entsprechend c_2), 4. Nebenschluss w_4, 5. dielektrischer Trog (entsprechend c_1), 6. Telephon.

1. Induktionsapparat und Batterie. Für die Wahl des Induktionsapparats mussten folgende Gesichtspunkte massgebend sein. Einerseits ist eine hohe Unterbrechungszahl nützlich, weil das Ohr für höhere Töne empfindlicher ist als für niedrigere, und weil ferner Störungen durch die galvanische Polarisation um so mehr in den Hintergrund, die Wirkungen von parallel zu einem Leiter geschalteten Kapazitäten aber um so mehr in den Vordergrund treten, je grösser die Frequenz der Wechselströme ist. Andrerseits ist es bequem, wenn der Apparat keinen störenden Lärm verursacht, der seine Aufstellung in einem entfernten Zimmer erforderlich macht. Beide Anforderungen werden von den gewöhnlichen Induktionsapparaten ungenügend erfüllt. Ich habe daher zahlreiche Abänderungen versucht; um möglichst grosse Empfindlichkeit zu erzielen, montierte ich vor einem Induktionsapparat eine Telephonplatte anstatt des Neefschen Hammers, die eine Unterbrechungsstelle in ihrer Mitte durch ein aufgelötetes Platinplättchen und einen Platinstift erhielt. Ich hoffte so, dass die jener genau gleiche Platte des Hörtelephons besonders stark ansprechen würde, indem sie auf ihre Eigenschwingungen zu reagieren hätte. Allein abgesehen davon, dass der Unterbrecher einen geradezu fürchterlichen Lärm vollführte, war die Empfindlichkeit des Hörtelephons nicht übermässig gross, wahrscheinlich deshalb, weil infolge der Unterbrechungsstelle die Platte des Induktoriums doch wesentlich andersartige Schwingungen ausführt, als die des Telephons.

Ich versuchte ferner als Neefschen Hammer schmale aber starke Stahlreifen zu verwenden; diese arbeiten aber, wahrscheinlich infolge rascher Erwärmung, sehr unregelmässig. Schliesslich bewährte sich unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln eine kurze Saite (10—12 cm

lang) als Unterbrecher[1]). Ein dünner Stahldraht erhält ein Mittelstück aus Platin, welch letzterer im Ruhezustand an einer verstellbaren Platinkante anliegt; die Platinkante darf jedoch nicht scharf sein, weil sonst leicht ein Verschmelzen des Kontakts erfolgt; am besten nimmt man dazu ein umgebogenes dünnes Platinblech. Die Enden des Mittelstücks sind mit kleinen Wülsten aus dünnem Eisendraht versehen, die sich unmittelbar vor dem Eisenkern des Induktoriums befinden.

Der Widerstand der primären Wickelung mag ca. 1 Ohm betragen; derjenige der sekundären muss aus vielen Windungen bestehen und deshalb gross sein, um hinreichende Spannung zu erzielen (300 bis 1000 Ohm). Das Induktorium regt sich durch ein Trocken- oder Flaschenelement kleinsten Formats oder einen kleinen Akkumulator getrieben selbstthätig an; nach langem Gebrauch müssen die Platinkontakte geputzt werden. Die Saite spannt man möglichst lose, so dass ein in nächster Nähe befindliches Ohr ein leises Rasseln (kein Summen oder Singen) hört, wenn der Induktor arbeitet; es ist durchaus vorteilhaft, dass man im Telephon keinen Ton von bestimmter Höhe, sondern nur ein Geräusch hört, in dem hohe Töne (von ca. 1000 bis 1500 Schwingungen) vorherrschen. Ich habe oft beobachtet, dass das Minimum leidet, wenn die Saite summt oder singt, anstatt rasselt; ich vermag dies nicht sicher zu erklären und kann als Grund davon nur vermuten, dass regelmässige Töne den Kondensator, Trog oder sonstige Teile des Apparats zum Mitschwingen veranlassen und so unkompensierbare Geräusche erzeugen.

2. Verzweigungswiderstände w_1 und w_2. Für die Untersuchung schlecht leitender Substanzen, für die der Apparat in der beschriebenen Form zunächst eingerichtet ist, empfiehlt es sich w_1 und w_2 gross zu wählen. Am zweckmässigsten fand ich elektrolytische Widerstände, die man leicht in beliebiger Grösse und bequem variabel sich herstellen kann. Ich habe dieselben direkt mit dem Induktionsapparate verbunden, was für die Aufstellung des ganzen Apparates sehr bequem ist. Neben der Induktionsspule erheben sich nämlich zwei Glas-

[1]) Derartige Saitenunterbrecher sind bereits oft benutzt worden, von Gray (1875), Eustis (1880), Melde (1884), Dvorak (1883) u. a. Vergl. darüber besonders V. Dvorak, Zeitschr. für Instrumentenk. **11**, 423 (1891) und **12**, 197 (1892). Die von mir benutzte Saite soll jedoch nicht bestimmte, sondern möglichst unregelmässige Unterbrechungszahlen liefern (vergl. das Kap. Versuchsanordnung); diese Forderung sowie die des geräuschlosen Ganges dürfte von den älteren Unterbrechern nicht ohne weiteres erfüllt werden können. Im besondern dient mein Apparat gänzlich andern Zwecken, als der kürzlich von M. Wien (Wied. Ann. **44**, 689) beschriebene Saitenunterbrecher.

röhren (Höhe ca. 13, Lumen ca. 0·5 cm) mit unten eingeschmolzenen und zu einem Ring gebogenen Platindrähten, die mit dem einen Pole des Induktoriums verbunden sind. Über ihr oberes offenes Ende kommt eine Messingfassung, durch die eine Messingschiene mit angelöteter Platinelektrode bequem verschiebbar hindurchgeht. Das obere Ende der Schienen ist mit Klemmschrauben und einem isolierenden Ebonitknopfe versehen. Während der Messung müssen diese Widerstände natürlich unverändert bleiben, und bei Anwendung gewöhnlicher Elektrolyte stören daher sehr geringe Temperaturschwankungen, die ihren Widerstand verändern. Ein Elektrolyt mit sehr kleinem Temperaturkoëffizienten war somit wünschenswert, und in der That glückte es, gestützt auf die Erfahrungen von Magnanini[1]), einen solchen durchaus brauchbaren aufzufinden. Wenn man ein Mol. Mannit [= 181 g] und ein Mol. Borsäure [= 62 g] in einem Liter löst, so entsteht eine Lösung, wie Magnanini entdeckt hat und wie ich vollständig bestätigt fand, von einem Leitungsvermögen gleich $1{\cdot}18.10^{-7}$ bei 25°, das mit der Temperatur um etwa 2 Promille pro Grad abnimmt (verschiedene Lösungen zeigten etwas verschiedene Temperaturkoëffizienten, wahrscheinlich infolge der verschiedenen Leitfähigkeit des benutzten Wassers). Da diese Lösung in der Kälte leicht Krystalle abscheidet, so ziehe ich es vor, eine etwas verdünntere Lösung zu verwenden (2 Vol. Lösung + 1 Vol. Wasser), deren Leitfähigkeit $0{\cdot}9 \times 10^{-7}$ beträgt; letztere sei im folgenden als W. L. (Widerstandslösung) bezeichnet. Durch geringen Zusatz von Chlorkalium kann man übrigens den Temperaturkoëffizienten ganz zum Verschwinden bringen, doch dürfte dies für gewöhnlich kaum erforderlich sein.

3. Messkondensator. Den Messkondensator liess ich aus zwei starken Messingplatten herstellen, die durch Glasplättchen geschieden und durch Ebonitverschraubungen in konstantem Abstande gehalten werden. Dieselben sind auf einem Brette montiert und mit Klemmschrauben leitend verbunden. Die Kapazität dieses Kondensators wird durch Einschieben einer Glasplatte vergrössert. Wenn die Messingplatten genau parallel sind und die Glasplatte überall gleiche Dicke besitzt, so sind die an einem Massstabe mittels Nonius abgelesenen Verschiebungen der Glasplatte den Änderungen der Kapazität proportional. Da diese Bedingungen natürlich nie ganz erfüllt sind, wird der Kondensator ein für alle Mal kalibriert (s. w. u.). Die Höhe der Messingplatten beträgt etwa 8, die Verschiebbarkeit der Glasplatte etwa 12 cm.

[1]) Diese Zeitschr. 6, 58 (1890); Gaz. chim. 8 vom 1. Aug. 1891.

Die Kapazität dieser Kondensatoren bleibt nach meinen bisherigen Erfahrungen gänzlich ungeändert, wie wohl auch nicht anders zu erwarten ist. Natürlich besitzt der Kondensator auch bei völlig herausgenommener Glasplatte eine gewisse Kapazität, die durch völliges Einschieben der letztern auf das drei- bis vierfache anwächst. Die Versuchsanordnung (vgl. folgendes Kapitel) lässt sich so treffen, dass man die Kapazität des Messkondensators bei herausgezogener Platte nicht zu kennen und nur die Verschiebungen der Glasplatte abzulesen braucht.

4. Nebenschluss. Da die meisten bekannten Flüssigkeiten im reinen Zustande sehr gut isolieren, so wurde die Methode zunächst nur für Flüssigkeit ausgearbeitet, die schlechter leiten, wie etwa destilliertes Wasser. Dementsprechend ist der Nebenschluss w_4 ein sehr grosser Widerstand. Ich verwende eine geteilte Kapillare von etwa 1 mm Lumen und ca. 12 cm Länge, in deren unteres Ende ein dünner Platindraht eingeschmolzen ist. Mittels eines übergreifenden und durch einen Hartgummiring festzuschraubenden Messingrohres kann ein Platindraht von oben hinein gesenkt und gehoben werden. Da es auf eine sehr genaue Einstellung ankommt, so können dem Drahte durch eine kleine Kurbel oder einen kleinen Knopf mit Schraubengang beliebig kleine Verschiebungen gegeben werden. Die Griffe sowohl für die grobe Verschiebung des ganzen Messingrohres, wie für die feine Verschiebung der Kurbel sind sorgfältig isoliert. Am bequemsten beschickt man, um auch hier durch Temperaturänderungen keine Störungen zu erleiden, die Kapillare mit der unter 2. beschriebenen Lösung.

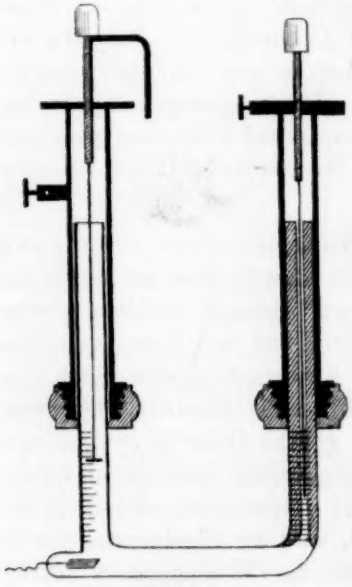


Fig. 2.

Für besser leitende Flüssigkeiten dient der gleiche Apparat, nur erhält die Widerstandsröhre ein Lumen von ca. 5 mm und an Stelle der Platindrähte treten kleine Platinelektroden, die den Querschnitt des Rohres nahe ausfüllen. Am bequemsten ist es, das enge und weite Widerstandsrohr zu einem Stück zu vereinigen, so dass der in Fig. 2 gezeichnete Apparat entsteht. Je nach Bedürfnis wird das linke weite oder rechte enge Widerstandsrohr benutzt; der ganze Apparat ist auf

dem gleichen Brett wie der Messkondensator leicht abschraubbar in der Weise montiert, dass durch das Festschrauben gleichzeitig der Kontakt mit der eingeschmolzenen Platinelektrode hergestellt wird; der Apparat ist so leicht zu füllen und zu reinigen. Der andere Kontakt wird durch die an den Messinghülsen befindlichen Klemmschrauben hergestellt. Der Ebonitgriff der grösseren Elektrode ist mit einem über einer Trommelteilung spielenden Zeiger versehen, so dass man Verschiebungen der Elektrode von 0·005 mm noch sicher messen kann (vgl. Kap. 6).

5. Der dielektrische Trog. Hier habe ich sehr viele Erfahrungen sammeln müssen, ehe ich zu einer in allen Punkten befriedigenden Form gelangte. Ich presste zwei Metallplatten mittels Ebonitverschraubung an eine U-förmige Glasplatte, allein hier änderte sich die Kapazität leicht beim Auseinandernehmen behufs Reinigung; sodann versuchte ich den Abstand zweier kleinen, in einem kleinen Glastroge aufgehängten Platinplatten in der Weise zu fixieren, dass ich ihre Ecken mit Schmelzglas aneinander kittete, allein diese Einrichtung ist zerbrechlich und unbequem zu reinigen. Zuweilen leistete ein den Widerstandsapparaten nachgebildeter Kondensator gute Dienste, der aus zwei vertikalen, durch starke Zuleitungsdrähte in konstantem Abstande erhaltenen kreisförmigen Platinplatten von 1·5 cm Durchmesser bestand.

Ich erwähne diese Apparate, obwohl ich sie schliesslich durch eine gleich zu beschreibende bessere Vorrichtung ersetzte, weil sie bisweilen nützlich sein können, dann aber auch, um auf einige Fehlerquellen aufmerksam zu machen, die bei unrichtiger Konstruktion des dielektrischen Troges höchst gefährlich werden können. So erhält man bei leitenden Flüssigkeiten ganz falsche (viel zu grosse) Werte der Kapazität, wenn die Zuleitungsdrähte der Platten an den in die Flüssigkeit tauchenden Teilen mit Glas bekleidet werden; dann bilden sich nämlich in den Flüssigkeitsteilen, die die Glasumhüllung umgeben, verhältnismässig sehr starke kondensatorische Ladungen aus, die durch das Schema

leitendes Platin	Dielektrikum Glas	leitende Flüssigkeit	Dielektrikum Glas	leitendes Platin

sofort verständlich werden, die aber mit der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit in keiner Beziehung stehen.

Sodann ist zu beachten, dass auch die Glasumhüllung an der dielektrischen Leitung sich beteiligt, weil Glas ein stark wirkendes Dielektrikum bildet (D. E. ca. 5); dieser Einfluss ist nicht zu unterschätzen, und aus diesem Grunde muss ein dielektrischer Trog wesentlich anders konstruiert werden, als ein Widerstandsgefäss, woselbst Glas als Nichtleiter bekanntlich anstandslos Verwendung finden kann.

Ich erhielt z. B. für den oben zuletzt beschriebenen, den Widerstandsgefässen nachgebildeten Kondensator folgende Verschiebungen der Glasplatte bei den darüber stehenden Füllungen, als I. ein ziemlich enges, II. ein sehr grosses Glasgefäss verwandt wurde:

	Luft	Äther	Alkohol
I.	5·9	15·6	79·5 mm
II.	5·5	15·6	81·5 mm

Wie zu erwarten, ist bei Luft der Ausschlag für II. kleiner wie für I., weil dort die dielektrische Leitung des Glases fast völlig fehlt, bei Alkohol hingegen merklich grösser, weil infolge der Vergrösserung des Bades die dielektrische Leitung stärker zunimmt, als sie durch das Fehlen der Leitung des Glases verringert wird. Bei Äther, der eine nur wenig kleinere D. E. als Glas besitzt, kompensieren sich gerade beide Einflüsse. Jedenfalls ist damit bewiesen, dass Störungen durch Glaswände auch bei sehr geringem Abstand der Elektroden nicht zu unterschätzen sind, wie auch ich erst nach zahlreichen unbefriedigend stimmenden Messungen auf diese Fehlerquelle aufmerksam wurde.

Es kommt noch hinzu, dass bei Glasgefässen die elektrostatischen Ladungen, die sich auf der Oberfläche leitender Körper nach den bekannten Gesetzen der galvanischen Stromleitung ansammeln, wohl merkliche Beträge erreichen können (vgl. auch Kap. 7). Allgemein kann man sagen, dass nur solche Kondensatoren einwandsfrei gebaut sind, bei denen nirgends ein Schneiden der galvanischen Stromlinien und elektrostatischen Kraftlinien vorkommt, sondern beide durchaus parallel laufen.

Aus diesem Grunde wählte ich schliesslich eine Form, die dem von Cohn und Arons[1]) benutzten Kondensator nachgebildet ist. Der in Fig. 3 gezeichnete Trog ist aus Nickel gefertigt und mit einem gut eingepassten Ebonitdeckel versehen. Durch letzteren geht ein Rohr, an das die Kondensatorplatte befestigt ist. Durch ein in der Mitte befindliches kleines Glasstückchen wird der Abstand zwischen Platte und Trog konstant erhalten. Die Beschickung mit Flüssigkeit erfolgt leicht und sicher durch ein kleines im Deckel seitlich angebrachtes Loch mittels einer Kapillarpipette, während man dem Trog eine kleine Neigung giebt; die Gefahr, dass Luftblasen zwischen Platte und Trog verbleiben, ist dann nicht

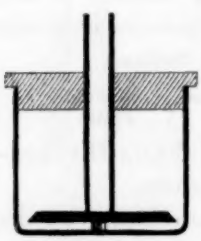


Fig. 3.

[1]) Wied. Ann. 28, 461. 1886.

vorhanden. Trog und Deckel sind sorgfältig geschliffen; bei Untersuchung ätzender Flüssigkeiten wird eine innere Vergoldung nützlich sein. Der Kondensator lässt sich bequem reinigen und füllen und behält bei sorgfältigem Einsetzen der Platte und des Deckels seine Kapazität völlig unverändert. Durch Anwendung von Glasplättchen geeigneter Dicke (ich benutzte ein solches von 1·1 mm) kann man leicht der letzteren für die Messung passende Werte erteilen. Man kittet zweckmässig das Glasplättchen mittels einer Spur Syndetikon an der Kondensatorplatte fest. Zur Temperaturmessung dient ein kleines in das Rohr der Kondensatorplatte eingestecktes Thermometer. Der Durchmesser des Troges beträgt etwa 3·6, seine Höhe ca. 2·7 cm. Ein wichtiger Vorteil dieses Modells besteht auch darin, dass die Kapazität sich nur wenig mit der Höhe der Füllung mehr ändert, wenn die Platte (die aus diesem Grunde die gezeichnete konische Form erhalten hat) bedeckt zu werden beginnt, und dass 1—2 ccm zur Füllung genügen (vgl. auch S. 640).

Bei Stoffen mit grosser D. E. (über 10) ist die Kapazität des Troges bereits störend gross; dann empfiehlt sich die in Fig. 4 gezeichnete, leicht anzufertigende Einrichtung, die aus einem Platintiegel, einem Ebonitdeckel und einer daran befestigten Platinelektrode besteht. Oder aber man setzt eine Platinelektrode der in Fig. 4 gezeichneten Form in den Deckel des Fig. 3 gezeichneten Nickelkondensators mittels eines kleinen Korkes ein.

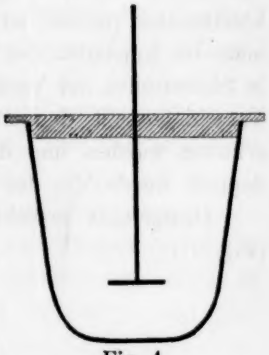


Fig. 4.

6. Telephon. Da es sich um die Entladung verhältnismässig geringer aber hochgespannter Elektrizitätsmengen handelt, so ist die Empfindlichkeit des Telephons ceteris paribus seiner Windungszahl proportional; es sind daher mit äusserst dünnem Drahte bewickelte Telephone am zweckmässigsten. Ich fand brauchbar die von Ostwald empfohlenen Eriksonschen Telephone (Widerstand ca. 100 Ohm), noch besser aber sind die von Mix und Genest fabrizierten kleinen Dosentelephone (Widerstand ca. 130 Ohm), bei denen ich nach Durchprobieren der verschiedensten Telephonsorten stehen geblieben bin. Es ist nötig, dieselben mit einer isolierenden Handhabe zu versehen, weil die direkte Berührung der metallenen Kapsel ein zwar schwaches aber doch störendes Nebengeräusch giebt.

Es ist sehr nützlich und bei Untersuchung besser leitender Flüssigkeiten (z. B. Alkohol) sogar notwendig, sowohl die

Elektroden der Verzweigungs- wie die der Kompensationswiderstände gut zu platinieren (vgl. S. 651); dies geschieht einfach, indem man die Röhren mit einer verdünnten, mit Salzsäure versetzten Lösung von Platinchlorid beschickt und in abwechselnder Richtung einen Strom von über zwei Volt Spannung hindurchschickt[1]).

Einige absolute Angaben. Die Widerstände w_1 und w_2 betrugen ca. 40000 Ohm; einen Widerstand derselben Grössenordnung besass der mit Wasser beschickte Platinkondensator. Die Kapazitätsänderung, die durch die Verschiebung der Glasplatte des Messkondensators um 1 cm hervorgebracht wurde, betrug $7{\cdot}9 \times 10^{-6}$ Mikrofarad [$= 7{\cdot}1$ elektrostatische Einheiten].

4. Versuchsanordnung[2]).

Es erwies sich sehr bald als vorteilhaft, Messkondensator wie Kompensationswiderstand auf beiden Seiten der Brücke anzuwenden, und den dielektrischen Trog abwechselnd dem einen und dem andern Messkondensator parallel zu schalten. Dadurch wurde zunächst erzielt, dass man die Kapazität des Troges im leeren und gefüllten Zustande direkt in Skalenteilen der Verschiebung der Glastafeln erhielt, dass ferner diese Verschiebungen doppelt und entsprechend mit grösserer Genauigkeit erhalten wurden, und dass schliesslich das Gebiet der Kapazitäten verdoppelt wurde, die der Apparat zu bestimmen erlaubt.

Demgemäss ergiebt sich die Versuchsanordnung folgendermassen (Fig. 5):

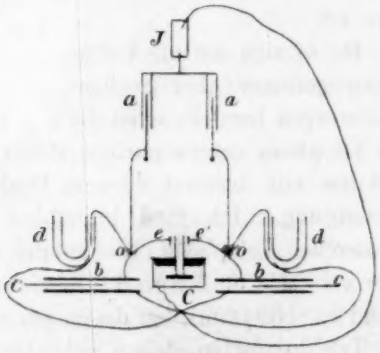


Fig. 5.

[1]) Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik (3. Aufl.) S. 257.

[2]) Die beschriebenen Apparate liefert der hiesige Universitätsmechanikus Herr Apel, der mir bei ihrer Konstruktion häufig seinen erfahrenen Rat lieh, zum Preise von ca. 120 Mk.; durch Weglassung des linken Kondensators (S. 640) ermässigt sich der Preis auf ca. 95 Mk.

J bedeutet das Induktorium mit den beiden aufrechtstehenden Flüssigkeitswiderständen *a a* (letztere sind der Deutlichkeit halber liegend gezeichnet); sie sind mit den Punkten *o o* verbunden, die durch mit Klemmschrauben versehene und neben den Messkondensatoren auf gemeinschaftlicher Unterlage montierte Glassäulen gebildet werden. Zwei weitere Drähte führen von *o o* zu den hinteren Platten *b b* der Messkondensatoren, zwischen denen die Glasplatten *c c* verschiebbar sind. Die vorderen (dem Beobachter zugewandten) Platten sind untereinander und mit den unteren Enden der (liegend statt aufrecht gezeichneten) Kompensationswiderstände *d d* verbunden, während ihre oberen Enden mit den entsprechenden Punkten *o o* in leitender Verbindung stehen. Die Leitungsdrähte des Telephons (in der Zeichnung weggelassen) sind an *o o* geschraubt. Die beiden äusseren Platten der Messkondensatoren sind mit dem andern Pole der sekundären Induktionsrolle sowie mit dem Kondensatortrog *C* leitend verbunden.

Die Widerstände *a a* werden durch Verschieben der Platinelektroden gleichgemacht; ein zwischen *a a* und *o o* geschalteter Kommutator darf beim Umlegen eine merkliche Verschiebung weder des Kapazitäts- noch des Widerstandsminimums veranlassen. Bei sehr genauen Messungen wird man einfach die Beobachtung bei beiden Lagen des Kommutators machen, um so auch die letzten kleinen Ungleichheiten zu eliminieren; für gewöhnlich ist dies jedoch nicht nötig. Wenn die Widerstände *a a* einmal gleichgemacht sind, so bleiben sie es lange Zeit. Die beiden Parallelleitungen *a o* werden am bequemsten durch eine Doppelschnur vollführt, wie man sie an Telephonen anwendet; um sich von der Gleichheit von *a a* zu überzeugen, vertauscht man dann einfach die an *o o* mündenden Enden, so dass die Anwendung eines Kommutators dadurch erspart wird. Erdleitungen sowie überhaupt eine Berührung der leitenden Teile mit der Hand sind zu vermeiden.

Die eigentliche Messung besteht einfach darin, dass man die Platte des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickten Troges *C* (in der Fig. 5 liegend gezeichnet) einmal mit *e*, ein zweites Mal mit *e'* durch Verschiebung in Verbindung bringt; dadurch wird seine Kapazität einmal zu dem links, ein zweites Mal zu dem rechts befindlichen Kondensator addiert. In beiden Fällen ertönt das Telephon; durch Verschieben der Glasplatte des rechts befindlichen Kondensators wird das Minimum in beiden Fällen wieder hergestellt. Falls die im Trog befindliche Substanz ein auch nur spurenweises Leitungsvermögen besitzt, bleibt das Minimum verwaschen oder wird sogar ganz undeutlich;

dann kann man, vorausgesetzt, dass die Substanz nicht zu gut leitet, durch passende Veränderung der Kompensationswiderstände $d\ d$ das Minimum wieder so scharf erhalten, dass eine Einstellung bis auf 0·1 mm möglich ist.

Bei Untersuchung wenig oder gar nicht leitender Substanzen benutze man die beiden engeren Widerstandsröhren (vgl. Fig. 2); es ist in jedem Falle bequem, auch bei Untersuchung völlig isolierender Substanzen diesen Nebenschluss anzuwenden, um sofort die schädliche Wirkung jener geringen Spuren von Leitung eliminieren zu können, die infolge der kleinsten Mengen äusserer Feuchtigkeit alle Kondensatoren zuweilen zeigen. Auch wird das Ohr durch abwechselnde oszillierende Verschiebungen um den Nullpunkt sowohl des Messkondensators wie des Kompensationswiderstandes rasch behufs sicherer Einstellung auf das Minimum geschärft. Letztere geschieht, wie bekannt, am bequemsten, dass man durch schnelles oszillierendes Verschieben um die Ruhelage die Stelle aufsucht, wo die Tonintensität nach beiden Seiten hin gerade merklich zu werden beginnt, und hieraus das Mittel nimmt.

Besitzt die Substanz grösseres Leitungsvermögen, so dass man zur Kompensation die Widerstandssäule bis auf weniger als 20 mm (vgl. Kap. 8) verkürzen müsste, so schaltet man die beiden weiteren Widerstandsröhren dem Messkondensator parallel. Das Kapazitätsminimum ist hier merklich abgeflachter,. aber noch scharf genug zur sicheren Einstellung.

Beim Anschalten des Troges achte man darauf, dass dies möglichst gleichmässig geschieht; denn die Zuleitungsdrähte besitzen eine merkliche Kapazität, und eine Änderung letzterer während vergleichbarer Messungen bringt demgemäss Fehler. Ich pflege mich folgender einfacher Vorrichtung zu bedienen: die Enden der Zuleitungsdrähte (Doppelschnur), die aus starkem Neusilberdraht bestehen und in $o\ o$ münden, werden rechteckig umgebogen, so dass sie gleichzeitig die Rolle der Punkte $e\ e'$ (Fig. 5) spielen können. Der Trog steht dazwischen auf einem umgestülpten Becherglas, das ein mit C dauernd verbundenes Stück Blech trägt. Dann braucht man zur Messung den Trog nur auf das Becherglas zu setzen, womit der Kontakt mit C hergestellt ist, und nach links oder rechts zu verschieben, womit der Kontakt mit e oder e' entsteht. Man überzeuge sich zur grösseren Sicherheit von Zeit zu Zeit, dass der leere Trog stets die gleichen Zahlen giebt.

Die Kapazität des Troges wird (ähnlich wie bei Widerstandsbestimmungen) durch Aichung mittels einer Flüssigkeit von bekannter D. E. bestimmt; als solche empfiehlt sich für Tröge mit grösserer Ka-

pazität Benzol oder Äthyläther, für solche mit sehr kleiner Kapazität Alkohol von bekanntem spezifischem Gewicht oder reines Wasser. Die betreffenden Zahlenangaben findet man im Kap. 9 u. 10. Zur grösseren Sicherheit wird man die Aichung, die nur wenige Minuten dauert, öfters wiederholen.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach folgender Formel: wenn D_0 die D. E. für die Aichungsflüssigkeit bedeutet und die Verschiebung des Messkondensators s für den leeren, s_0 für den mit der Aichungsflüssigkeit gefüllten Trog betrug, so ergiebt sich für die D. E. einer anderen Substanz, die eine Verschiebung S liefert:

$$D = (D_0 - 1)\frac{S - s}{s_0 - s} + 1.$$

Die Kalibrierung des Messkondensators geschieht sehr genau und verhältnismässig schnell nach folgender Methode. Der leere dielektrische Trog wird durch Anwendung eines Glasplättchens von geeigneter Dicke oder durch Unterlegen von Glimmerblättchen auf solche Kapazität gebracht, dass sein Hinzufügen an e' (Fig. 5) ein Herausziehen der Glasplatte des rechten Kondensators um nahe 1 cm veranlasst. Man verstellt den linken Kondensator bis zur Minimumstellung, während der rechte auf 0 steht, schiebt hierauf den Trog an e' und misst die entsprechende Verschiebung des rechten Kondensators genau. Sodann wird der Trog in die Mitte zwischen e und e' geschoben, der linke Kondensator eingestellt, während der rechte auf 1 steht, der Trog wieder addiert u. s. f. Würde der rechte Kondensator ohne Kaliberfehler sein, so müsste der Addition des Troges stets die gleiche Verschiebung (nämlich nahe 1 cm) entsprechen; aus den Abweichungen ergeben sich sofort die Korrektionen für den Skalenwert. Der Skalenwert des linken Messkondensators ist natürlich hiernach sehr leicht durch Vergleich mit dem rechten zu ermitteln. Man prüfe zur Sicherheit die Resultate der Kalibrierung, indem man eine grössere Kapazität bei verschiedenen Nullpunktsstellungen hinzuschaltet; man findet je nach den letzteren wechselnde Verschiebungen der Glastafel, die aber nach Anbringung der Korrektion gleich werden müssen.

Beispielsweise betrugen die Korrektionen für den von mir benutzten Kondensator:

Skala	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 cm
Korr.	−1·5	−0·8	±0	+0·6	+0·9	+1·0	+0·6	+0·2	±0	−0·2	−0·2	−0·1	+0·2 mm

Auf gleiche Füllung des Troges muss natürlich geachtet werden; den Nickelkondensator beschicke ich in der Regel mit 2 ccm, den Platinkondensator je nach der Grösse des Tiegels mit 5 bis 20 ccm. Dass die relativen D. E.-Werte von der Höhe der Füllung unabhängig sind, beweist folgende Tabelle (Nickelkondensator):

Füllung	s_0	D. E.	
		Äther	Anilin
2 ccm	59·5	4·23	7·14
4 „	60·6	4·24	7·13
8 „	61·3	4·26	7·15

Die Werte von s_0 (Verschiebungen der Glastafel in mm bei Xylolfüllung) ändern sich nur wenig mit der Füllung; es kommt also auf eine genaue Pipettierung wenig an.

Es sei bereits hier betont, dass äusserste Schärfe des Minimums eine Vorbedingung nicht nur für die Genauigkeit, sondern auch für die Zuverlässigkeit bildet; man sehe keine Bestimmung als sicher an, bei der das Minimum verwaschen war, weil sicherlich in diesem Falle irgend etwas am Apparat nicht in Ordnung ist (vgl. auch Kap. 7 u. 8). — Auf gute Kontakte ist zu achten; kommt es infolge eines schlechten Kontakts irgendwo in einem Brückenzweig zur Ausbildung einer noch so kleinen Funkenstrecke, so wird das Minimum verdorben und die Beobachtung gleichzeitig fehlerhaft. Dass direkte Fernewirkung des Induktoriums auf das Telephon zu vermeiden ist, ist selbstverständlich; es genügt, den Abstand zwischen beiden auf 0·5 bis 1 m zu halten.

5. Über einige Abänderungen.

Im vorstehenden habe ich diejenige Versuchsanordnung beschrieben, die nach vielen Versuchen mich am meisten befriedigte. Es wird nützlich sein, auf einige einfache Abänderungen aufmerksam zu machen, die zuweilen die Messungen erleichtern können.

Man kann zunächst auf den linken Messkondensator ganz verzichten und ihn durch eine leicht zu improvisierende Vorrichtung (Glasplatte zwischen zwei Metallplatten) ersetzen; ebenso kann anstatt des linken Kompensationswiderstandes eine passend gebogene und mit zwei Platindrähten versehene Kapillare, bezw. ein weiteres, mit zwei Platinelektroden versehenes Glasrohr Verwendung finden, ohne dass die Genauigkeit der Messung merkliche Einbusse erleidet. Allein der linke

Messkondensator erleichtert nicht nur die Kalibrierung sehr, sondern leistet auch häufig zur Aushilfe, wenn die Skala des rechten sich zu klein erweist, wichtige Dienste; so dass ich das Arbeiten in der früher beschriebenen Anordnung doch sehr viel angenehmer gefunden habe.

Differentialinduktor. Gestützt auf die Erfahrungen von Elsas[1]) versuchte ich den Induktor nebst Verzweigungswiderständen durch einen Differentialinduktor zu ersetzen; allein bei den von mir selber gefertigten Apparaten stiess ich insofern auf Schwierigkeiten, als das Minimum nicht hinreichend sauber zu erhalten war, auch nicht bei einer mit grosser Sorgfalt gewickelten und auf Widerstandsgleichheit abgeglichenen Rolle. Offenbar ist es nötig, dass sämtliche elektrische Konstanten der beiden Parallelwickelungen, nämlich Widerstand, Selbstpotential und Kapazität, einzeln sehr genau gleichgemacht werden, um Störungen auszuschliessen.

Differentialtelephon[2]). Hier waren die Resultate zuweilen etwas besser, aber (wahrscheinlich aus den gleichen Gründen) ebenfalls nicht ganz befriedigend.

Differentialtransformator. Die von mir gewickelten Spulen, die ich zur Herstellung von Differentialinduktoren benutzte, konnte ich in leicht ersichtlicher Weise als Differentialtransformatoren verwenden, indem ich die innere Spule mit einem Telephon verband, dem ich eine dickdrähtige Wickelung gegeben hatte, und die beiden äusseren Wickelungen wie beim Differentialtelephon schaltete. Die Empfindlichkeit dieser Kombination war gross, das Minimum aber ebenfalls nur mässig gut.

Trotz dieser unbefriedigenden Ergebnisse bin ich der Meinung, dass obige Apparate bei weiterer Vervollkommnung gute Dienste leisten könnten; ich möchte daher durch Mitteilung meiner fehlgeschlagenen Bemühungen nicht von weiteren Versuchen nach dieser Richtung abgehalten haben.

Elektrostatisches Telephon. Einen solchen Apparat hat Fuchs[3]) beschrieben; ich konstruierte ihn aus zwei kreisförmigen Messingscheiben (8 cm Durchmesser), die in der Mitte ein ca. 1 cm weites Loch erhielten. Die Messingscheiben erhielten an ihrer äusseren Peripherie ein Lager zur Aufnahme dünner Hartgummiringe; ein kreisförmiges Blatt von Silberpapier wird zwischen letzteren als Membran durch übergreifende Schrauben festgeklemmt. Die Zuleitungsdrähte, die sonst zu

[1]) Wied. Ann. 42, 165. 1891.
[2]) Chrystal, Beibl. 5, 72. 1881; Winkelmann, Wied. Ann. 46, 666. 1892.
[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, 410. 1884.

den Klemmen eines gewöhnlichen Telephons führten, wurden an die beiden Messingplatten gelegt; die Membran wurde mit einer Zambo-

Fig. 6.

nischen Säule auf mehrere hundert Volt geladen. In die beiden Durchbohrungen der Messingplatten waren Glasröhren gekittet, darübergezogene Gummischläuche leiteten den Schall wie beim Hörrohr zu den beiden Ohren.

Als Membrane verwandte ich dünnes Blech, bronziertes Holz, Gold- und Silberpapier u. dgl. Silberpapier gab die besten Resultate. Auch die Empfindlichkeit dieses Telephons ist überraschend gross, wenn man nur den Abstand der Messingplatten hinreichend klein macht, und es lassen sich sehr gut Messungen mit diesem Apparat, der durch eine vollendete Symmetrie ausgezeichnet ist, ausführen. Unbequem ist nur das häufige Versagen infolge von Isolationsfehlern der Membran; ein Überzug der Innenseite der Messingscheiben mit Lack, Glimmer u. dgl. half nicht wesentlich und beeinträchtigte die Empfindlichkeit. Trotzdem dürfte unter Umständen, wenn es auf die Beobachtung von Schwingungen kleiner aber hochgespannter Elektrizitätsmengen ankommt, das elektrostatische Telephon dem elektrodynamischen überlegen sein.

Schliesslich habe ich das Telephon durch andere Vorrichtungen zu ersetzen versucht, die auf Wechselströme ansprechen; ich benutzte dazu eine Geisslersche Röhre mit sehr kleinem Elektrodenabstand, physiologische Wirkungen (auf die Zunge z. B.), Goldblattelektroskop, ein Elektroskop nach Bjerknes[1]), das ich mir improvisierte, u. dgl.; alle diese Vorrichtungen sind mehr oder weniger brauchbar, aber sie werden sämtlich an Einfachheit, Vielseitigkeit und Empfindlichkeit vom gewöhnlichen Telephon weit übertroffen. Man wird aber zu diesen oder verwandten Wechselstromanzeigern greifen müssen, wenn man nach unserer Methode mit Schwingungen arbeiten will, deren Schwingungszahl ausserhalb derjenigen der hörbaren Töne liegt.

6. Verwendbarkeit des Apparats zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Wie schon erwähnt, wird die Leitfähigkeit des untersuchten Dielektrikums durch den Messkondensatoren parallel gelegte Leitungen kom-

[1]) Wied. Ann. **48**, 594. 1893.

pensiert. Bezeichnen wir mit w_3 den Widerstand des einen, mit w_4 den des zweiten Nebenschlusses und mit w den Widerstand des dielektrischen Troges, der etwa zu w_3 parallel geschaltet sei, so gilt, wenn das Telephon schweigt, die Gleichung:

$$\frac{1}{w} + \frac{1}{w_3} = \frac{1}{w_4}$$

oder

$$w = \frac{w_3 w_4}{w_3 - w_4}. \qquad (1)$$

Da man nun w_3 und w_4 an der Teilung der Widerstandskompensatoren unmittelbar ablesen kann, so wird mit der Dielektrizitätskonstante gleichzeitig auch der Widerstand bestimmt. Schaltet man den Trog nicht parallel dem Nebenschlusse w_3, sondern davor, so ist die Verschiebung Δw_3, die dem Widerstandskompensator zu erteilen ist, um Schweigen des Telephons zu erzielen, einfach gleich dem Widerstande des Troges:

$$w = \Delta w_3.$$

Die erste Schaltungsweise dient zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei schlecht leitenden, die zweite Schaltung (wobei auch sehr kleine Verschiebungen mittels der Trommelteilung (S. 633) sicher gemessen werden können) bei relativ gut leitenden Substanzen.

Es hat sich herausgestellt, dass diese Methode der Widerstandsbestimmung grosser Genauigkeit fähig ist; der Apparat gestattet ferner im gleichen Widerstandsgefässe Substanzen von sehr grosser und sehr geringer Leitfähigkeit zu untersuchen und dürfte daher bei Untersuchung relativ gut leitender Substanzen (z. B. wässeriger Lösungen) etwa mit gleichem Erfolge, wie der Apparat von Kohlrausch, von dem er sich prinzipiell natürlich wenig unterscheidet, zu benutzen sein, besonders aber bei Untersuchung sehr schlecht leitender Flüssigkeiten (z. B. ätherischer Lösungen), wo die älteren Methoden zu versagen beginnen, Verwendung finden.

Für genauere Bestimmungen müssen die Widerstandskompensatoren natürlich sorgfältig kalibriert werden; die Aichung des dielektrischen Troges, der hier also gleichzeitig als Widerstandsgefäss dient, erfolgt in üblicher Weise durch eine Flüssigkeit von bekannter Leitfähigkeit. Bei Untersuchung organischer Flüssigkeiten z. B. wird zur näheren Charakterisierung des Präparats eine angenäherte Bestimmung vollständig genügen, um so mehr, als verschiedene Präparate der gleichen Substanz häufig eine sehr verschiedene Leitfähigkeit aufweisen; aber eine solche Bestimmung kann wichtig sein, weil sie einen Anhalt

über die Reinheit der untersuchten Substanz liefert: nach allen bisherigen Erfahrungen sinkt die Leitfähigkeit mit zunehmender Reinheit der Substanz. Hier verfährt man am einfachsten so, dass man den Trog mit einer verdünnten Chlorkaliumlösung, deren Leitfähigkeit k_0 betragen möge, beschickt und vor den Widerstandskompensator schaltet, wobei die Verschiebung etwa Δw_3 beträgt[1]); dann findet sich aus dem nach Formel (1) gefundenen w die Leitfähigkeit k einer Substanz zu

$$k = k_0 \frac{\Delta w_3}{w}.$$

Arbeitet man mit der engeren Widerstandskapillare, so sind die direkt abgelesenen mm im Verhältnis der Lumina der beiden Röhren zu vergrössern. Auf diesem Wege sind die in den folgenden Kapiteln angegebenen Leitfähigkeiten gefunden worden, die übrigens nur genäherte Angaben sein sollen. Es ist auf diese Weise sehr einfach, elektrolytische Widerstände, deren Betrag zwischen den Grenzen etwa 100 Ohm und 100 Millionen Ohm liegt, bis auf wenige Prozente (und nötigenfalls bis auf einige Promille) in wenigen Minuten zu bestimmen; man kann also z. B. im gleichen Widerstandsgefäss die bestleitende Schwefelsäure ($k = 7 \times 10^{-5}$) und äusserst reines Wasser (z. B. $k = 0{\cdot}7 \times 10^{-10}$) untersuchen. Dies dürfte in der That beachtenswert sein. Natürlich kann man aus der bekannten dielektrischen Kapazität eines Troges auch seine Widerstandskapazität (für gleich hohe Füllung) berechnen, weil beide Grössen proportional sind, was häufig von Nutzen sein kann.

Mit Messungen von Widerständen mit Hilfe der im Kap. 3 beschriebenen Apparate ist Fräulein M. E. Maltby im hiesigen physikalischen Institut seit längerer Zeit beschäftigt; eine eingehende Mitteilung wird später erfolgen, hier sei nur bemerkt, dass thatsächlich bei Untersuchung von wässerigen Lösungen der allerverschiedensten Leitfähigkeit mit denen von F. Kohlrausch übereinstimmende Werte erhalten wurden, und dass die Methode, die Elektroden von fast beliebiger Kleinheit zu benutzen gestattet, Bestimmungen, die früher nicht einfach gewesen wären (wie die von Leitfähigkeit bei kritischer Temperatur), verhältnismässig leicht auszuführen gestattet.

---

[1]) Um von etwaigen zeitlichen Veränderungen der im Widerstandskompensator befindlichen Flüssigkeit unabhängig zu sein, wiederholt man diese einfache Bestimmung von Zeit zu Zeit.

7. Besprechung der Fehlerquellen.

Die Genauigkeit der Einstellung lässt, wenn der Apparat gut funktioniert und die enge Widerstandskapillare benutzt wird, nichts zu wünschen übrig; ich habe oft mit geschlossenen Augen Einstellungen der Glasplatte gemacht und sie bis auf 0·1 mm und weniger übereinstimmend gefunden. Durch mehrfache Wiederholung kann man leicht noch beträchtlich weiter kommen, weil der Nonius noch die Hundertstel mm zu schätzen erlaubt; es hat also keine Schwierigkeit, Kapazitäten von geeigneter Grösse bis auf Zehntel Promille zu bestimmen. Das Telephon liefert also auch hier, wie bei Widerstandsbestimmungen[1]), jede noch nützliche Genauigkeit. Bei Parallelschaltung des weiteren Widerstandsrohres ist die Genauigkeit etwas geringer, doch sind 0·1 mm auch hier leicht zu erreichen.

Viel gefährlicher sind Fehlerquellen, die in einer mangelhaften Konstruktion des Kondensators (S. 633), Unhomogenität des Dielektrikums, Polarisation der Elektroden u. dgl. ihren Grund haben. Nach zahllosen Versuchen bin ich doch zu der Überzeugung gelangt, dass hier noch mancherlei Erfahrungen gesammelt werden müssen, ehe die Einstellungsfehler für die Genauigkeit der Messung massgebend sein werden. Für die Zwecke, zu denen ich die Methode zunächst ausgearbeitet habe, wird allerdings eine Genauigkeit bis auf Bruchteile eines Prozents, die leicht zu erzielen ist, fast immer ausreichend sein; gewöhnlich dürfte die mangelnde Reinheit der Präparate, wie weiter unten gezeigt werden wird, grössere Fehler bedingen.

Wegen der Konstruktion des Kondensators ist bereits S. 634 das Nötige gesagt; Unhomogenität des Dielektrikums bringt bei merklich leitenden Stoffen insofern Fehler, als sie eine Verzerrung der galvanischen Stromlinien und dadurch elektrische Ladungen im Innern von merklichem Betrage hervorbringen. Wenn z. B. infolge von Temperaturänderungen oder Aufnahme von Verunreinigungen die Flüssigkeitsschichten in der Nähe der Elektroden eine grössere Leitfähigkeit bekommen, so werden letztere gleichsam dadurch[2]) einander genähert, so dass man die Kapazität zu gross findet; erhält ferner eine in der Mitte der Flüssigkeit gelegene Schicht aus irgend welchen Gründen eine bessere Leitungsfähigkeit, so leitet diese nicht nur dielektrisch, sondern auch vermöge der elektrostatischen Influenz, wodurch wiederum eine Vergrösserung

[1]) Vergl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**, 229. 1893.

[2]) Ähnliche Störungen fanden beim elektrometrischen Verfahren Heerwaagen, Wied. Ann. **48**, 35. 1893 und Franke, ibid. **50**, 163. 1893.

der Kapazität entsteht. Diese Fehlerquelle wirkt also stets nach derselben Richtung und ist am gefährlichsten bei Stoffen mit grosser D. E., die begierig Ionen aufzunehmen suchen [1]).

Man erkennt sie aber leicht an einer kleinen Verschlechterung des Kapazitäts- und an einem beständigen Wandern des Widerstandsminimums, und man vermeidet sie durch peinliche Sauberkeit der Gefässe und gute Umrührung der Substanz unmittelbar vor der Messung [2]).

Störungen infolge einer Unsymmetrie des Telephons habe ich nicht bemerkt; weder erhält man bei Vertauschung der Zuleitungsdrähte eines Telephons noch bei Ersatz desselben durch andere von verschiedener Konstruktion irgendwie beträchtliche Unterschiede der Einstellung. Es genügt daher zur Eliminierung dieser Fehlerquelle, wenn man vergleichende Messungen stets bei einer bestimmten, ein für alle Mal bezeichneten Schaltungsweise der Zuleitungsdrähte ausführt.

Wichtig ist, dass man während der Messung jegliche Änderung der gegenseitigen Lage leitender Körper vermeidet. Man achte also darauf, dass man beim Anschalten des Troges zum linken und rechten Kondensator sämtliche Leitungsdrähte und die Stellung des eigenen Körpers möglichst unverändert lässt; derartige Änderungen können zuweilen den Nullpunkt des Messkondensators ein wenig beeinflussen, aber sie kommen wegen ihrer Kleinheit nur bei sehr feinen Bestimmungen in Betracht und sind auch da völlig belanglos, da man ja stets Differenzen misst, wobei sie sich von selbst eliminieren, vorausgesetzt dass sie sich nicht gerade bei Bestimmung dieser Differenz (Anschaltung des Kondensators links und rechts) ereignen. Ähnlich darf man ja auch nicht bei Bestimmung einer Stromintensität durch Differenz zweier Einstellungen der Galvanometernadel während der Messung eine Lagenänderung magnetischer Körper in der Umgebung vornehmen. Wegen der Anschaltung des Kondensators vgl. S. 638.

Von prinzipieller Bedeutung ist die Frage, ob man die Kompensationswiderstände als kapazitätsfrei ansehen darf. Absolut sind sie es natürlich nicht, weil sie sowohl eine gewisse geometrische Kapazität wie eine gewisse dielektrische Leitung besitzen; aber ihre Kapazität ist klein genug, um bei Substanzen von kleiner Leitfähigkeit

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 532.

[2]) Die ganze Erscheinung bietet eine gewisse Analogie zu den Störungen, die bei Untersuchung des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten in hohlen Glasprismen durch Schlieren entstehen und ebenfalls eine Verzerrung der Bilder erzeugen.

(unter $\lambda = 10^{-10}$ etwa) vernachlässigt werden zu können. Dies lehrten folgende Beobachtungen:

1. Nach den bisherigen Erfahrungen[1]) ist der Zusatz von kleinen Mengen fremder Substanzen zu einem Dielektrikum, die seine galvanische Leitfähigkeit bereits sehr stark vergrössern, ohne merklichen Einfluss auf seine dielektrische Leitfähigkeit. Nun ändert sich aber mit zunehmender Leitung die Stellung des Kompensationswiderstandes; würde letztere von Einfluss sein, so müsste man mit meinem Apparat eine Veränderung der D. E. finden; das war aber nicht der Fall, wie ich sehr oft zu beobachten Gelegenheit fand. So ergaben sich bei Alkohol z. B. folgende Verschiebungen der Glastafel, als durch Zusatz geringer Mengen von Salicylsäure die darunter stehenden Leitungsvermögen erzeugt wurden:

Verschiebung:	44·3	43·9	44·2 mm
Leitfähigkeit:	0·3	0·6	$1{\cdot}4 \times 10^{-10}$

2. Noch entscheidender ist der folgende Versuch. Eine mit Erweiterungen zur Aufnahme von ca. 1·5 cm^2 grossen Elektroden versehene Glaskapillare wurde mit Alkohol oder Wasser gefüllt und wie ein dielektrischer Trog abwechselnd dem linken und rechten Messkondensator parallel geschaltet. Der Ausschlag war bei Alkohol und Wasser gleich gross (1·6 mm), wie zu erwarten; denn die Kapazität dieser Vorrichtung ist offenbar nicht durch die Natur des leitenden Dielektrikums, sondern durch seine Form bedingt (geometrische Kapazität). Der Ausschlag änderte sich aber auch nicht, als die Kapillare verdünnte Chlorkaliumlösung enthielt, obwohl hier die Widerstandskompensatoren stark verschoben werden mussten. Erst als mit zunehmendem Gehalt der Chlorkaliumlösung die Leitfähigkeit der Kapillare sehr gross wurde, begann der auf kleinen Widerstand gestellte Kompensator merklich kondensatorisch zu wirken, und zwar verhielt er sich so, als ob die dielektrische Leitfähigkeit der darin enthaltenen Flüssigkeit (W. L. vgl. S. 631) ca. 250 betrüge. Allein ich lege auf diese Zahl aus mehrfachen Gründen kein Gewicht; es wird vermutlich bald möglich sein, sie auf sicherem Wege zu erhalten.

3. Der Betrag der Korrektion infolge von Kondensatorwirkung der Widerstandskompensatoren lässt sich folgendermassen schätzen. Das Verhältnis der elektrostatischen Kapazitäten von dielektrischem Trog und Widerstandskompensator ist gleich dem umgekehrten der spezifischen galvanischen Leitfähigkeiten der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten (da

[1]) Cohn und Arons, Wied. Ann. **33**, 21. 1888; Heerwagen, ib. **48**, 61. 1893.

ja ihre wirklichen Leitfähigkeiten gleich gemacht werden), multipliziert mit dem Verhältnis ihrer spezifischen dielektrischen Leitfähigkeiten. Man findet also die Kapazität des Troges und entsprechend die Dielektrizitätskonstante zu klein im Verhältnis

$$1 - \frac{D_0 \lambda}{D \lambda_0} : 1,$$

worin D und λ die elektrischen Konstanten der im Troge, D_0 und λ_0 diejenigen der im Kompensator befindlichen Flüssigkeiten bezeichnen. Setzen wir schätzungsweise für die S. 631 beschriebene Lösung (W. L.) $D_0 = 250$ (vgl. vorige Seite) und beachten, dass $\lambda_0 = 0{\cdot}9 \times 10^{-7}$ ist, so berechnet sich im ungünstigsten Falle z. B. für relativ gut leitenden Alkohol ($\lambda = 0{\cdot}7 \times 10^{-10}$, $D = 26$) obige Korrektion zu

$$\frac{D_0 \lambda}{D \lambda_0} = 0{\cdot}008;$$

in allen andern von mir untersuchten Fällen ist sie sicher erheblich kleiner, und sie ist um so mehr zu vernachlässigen, weil die geometrische Kapazität des Widerstandkompensators mit einer Verkleinerung des Widerstandes sich gleichfalls verkleinert, also obige Korrektion noch teilweise kompensiert.

Besondere Vorsicht war, wie bereits S. 631 bemerkt, auf Konstruktion des dielektrischen Troges zu verwenden; hier sei noch auf zwei Erscheinungen hingewiesen, die prinzipielle Fehler bedingen können. In den S. 634 und 635 gezeichneten Trögen werden die von dem auf der Kondensatorplatte aufgesetzten Stift zum Innern des Troges verlaufenden elektrostatischen Kraftlinien zum Teil in das Dielektrikum hineingezogen werden, und zwar bei den verschiedenen Dielektriken verschieden stark, nämlich um so stärker, je grösser ihre D. E. ist. Ferner wird bekanntlich bei leitenden Substanzen die freie Oberfläche beim Durchströmen von Elektrizität elektrostatisch geladen; beide Erscheinungen wirken dahin, dass sie die Kapazität zu gross erscheinen lassen.

Über die Grösse der hierdurch bedingten Fehler gab folgender Versuch Aufschluss. Es wurde die D. E. des Alkohols mittels des S. 635 gezeichneten Kondensators bestimmt, während die Kondensatorplatte entfernt war und nur der Stift zurückblieb. Es ergab sich bei den Füllungen

	Luft	Äther	Alkohol
Ausschlag	2·25	3·75	13·2 mm

Daraus folgt für Alkohol (für Äther $D = 4{\cdot}3$ gesetzt) die Dielektrizitätskonstante 25 (anstatt 25·5 bei den Messungen mit eingesetzter Kondensatorplatte); wegen der Kleinheit der Ausschläge ist dieser Wert

natürlich nicht genau. Würde bei den Messungen mit eingesetzter Kondensatorplatte durch die beiden oben erwähnten Fehlerquellen ein Fehler z. B. von 1 % entstanden sein, so würde dies einer Vergrösserung der Kapazität um 0·5 mm entsprechen, weil der Ausschlag für Füllung mit Alkohol hier ca. 50 mm betrug; um den gleichen Betrag (0·5 mm) hätte aber der Ausschlag auch bei obigem Versuch zu gross sein müssen, weil die fraglichen Fehlerquellen in beiden Fällen mit gleichem absoluten Betrage wirken, d. h. es hätte sich bei obigem Versuch die D. E. des Alkohols anstatt um 2 % zu klein, welche Differenz innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, um 5 % zu gross ergeben müssen, was entschieden nicht der Fall war. Eine Reihe weiterer Erfahrungen macht es mir sehr wahrscheinlich, dass bei den von mir benutzten Dimensionen der Kondensatoren der Fehler einige Promille nie erreichte.

Die Schwingungszahl der Wechselströme ist in dem von mir untersuchten Intervall (etwa 100 bis 2000 Unterbrechungen pro Sek.) auf die Resultate gänzlich ohne Einfluss, wie ich sehr oft sowohl bei isolierenden Substanzen wie bei Leitern (Alkohol, Wasser) konstatiert habe; ob ich eine straff gespannte Saite, ob ich einen trägen Neefschen Hammer als Unterbrecher benutzte, war für den Ort der Einstellung gleich, wenigstens soweit es die geringere Genauigkeit im zweiten Fall prüfen liess (bis auf ca. 2 %). Noch viel auffälliger wird dies aber durch die Thatsache bewiesen, dass bei Anwendung des mit leisem Rasseln arbeitenden Saiteninduktors, der im Telephon Töne der allerverschiedensten Höhe erzeugt, ein absolut scharfes Minimum zu erhalten ist; dies wäre natürlich nicht möglich, wenn die Einstellung von der Tonhöhe abhängig wäre.

Diejenige Fehlerquelle, die zunächst als die bedenklichste erschien und das meiste theoretische Interesse beansprucht, soll im folgenden Abschnitt besonders behandelt werden.

8. Einfluss der galvanischen Polarisation.

In einem mit einer leitenden Flüssigkeit beschickten dielektrischen Troge finden beim Durchgang des Stromes elektrolytische Vorgänge statt, die eine elektromotorische Gegenkraft (galvanische Polarisation) bedingen; es ist zu untersuchen, inwieweit diese Vorgänge die Beobachtungen trüben können.

Alle Erfahrungen auf diesem Gebiete stimmen darin überein, dass diese elektromotorische Gegenkraft mit der Stromdichte anwächst; nun können wir aber die Stromdichte beliebig ändern, während wir die beiden elektrischen Konstanten des Troges ungeändert lassen, wenn wir

den Plattenabstand des Troges proportional der wirksamen Plattenoberfläche variieren. Somit können wir den Einfluss der Polarisation (ähnlich wie es F. Kohlrausch bei seinen Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten that) in einfachster Weise experimentell untersuchen, indem wir in Trögen von verschiedenem Plattenabstand die gleichen Substanzen untersuchen.

Fig. 7.

Zur Verwendung kam ein Kondensator, der aus zwei 0·8 mm dicken und durch einige Tropfen Schmelzglas in konstantem Abstande (1 mm) erhaltenen Platindrähten gebildet war (Fig. 7); die Ausbiegung machte die durch verschieden tiefes Eintauchen entstehenden Fehler unschädlich. Wegen der grossen Nähe der Elektroden ist ein störender Einfluss der Glaswand nicht zu befürchten. Es ergaben sich mit diesem Apparat die in folgender Tabelle unter I verzeichneten Werte:

Substanz	D. E. I	D. E. II	Diff. in %	$k \times 10^{10}$
Äther	(4·1)	(4·1)	—	0
Anilin	7·3	7·1	2·9	0·06
Amylalkohol	16·3	15·8	3·2	0·3
Äthylalkohol	27·5	26·0	5·8	0·7
Wasser	85	79	7·5	2·0

Unter II befinden sich die mit den gleichen Präparaten bei gleicher Temperatur in dem Platinkondensator (Fig. 4) erhaltenen Zahlen; der nichtleitende Äther diente zur Aichung. Bei dem Platindrahtkondensator war das Minimum bei den leitenden Substanzen sehr mässig, beim Platinkondensator dagegen ausgezeichnet.

Die unter I befindlichen Zahlen sind infolge von Polarisation merklich höher als die unter II befindlichen; die prozentische Differenz (Kolumne III) wächst mit dem Leitungsvermögen k (Kolumne IV).

Die Polarisation kann also die Resultate stark entstellen; dass die unter II befindlichen Zahlen von dieser Fehlerquelle befreit sind, bewies erstens die Schärfe des Minimums (s. w. u.), zweitens der Umstand, dass nach Platinierung der Elektroden, wodurch bekanntlich der Einfluss der Polarisation ausserordentlich verkleinert wird, bei Wasser und Alkohol die gleichen Zahlen sich ergaben wie vorher, und drittens die Thatsache, dass ein zweiter kleinerer Platintiegelkondensator, der bei gleicher Kapazität eine ca. viermal kleinere wirksame Oberfläche besass, bei völliger Schärfe des Minimums die gleichen Zahlen lieferte, wie sie unter II verzeichnet sind.

Wir werden diese Resultate dahin verallgemeinern dürfen, dass Kondensatoren aus Platin, bei denen der Abstand der Elektroden über 5 mm beträgt, für Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit unter 2×10^{-10} liegt, als polarisationsfrei anzusehen sind.

Anilin gab auch im Kondensator (Fig. 3) untersucht die richtigen Zahlen; also scheint es, dass man bei Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit unter 6×10^{-12} liegt, bis auf 1 mm (und wohl noch weniger) Elektrodenabstand heruntergehen darf.

Die Vermeidung von störender Polarisation im dielektrischen Troge bietet also gar keine Schwierigkeit; gefährlicher kann unter Umständen die Polarisation bei den Widerstandskompensatoren werden, und ich bin in der That lange dadurch irregeführt worden, dass ich diese Fehlerquelle unterschätzte. Polarisation der Widerstandskompensatoren wirkt natürlich in entgegengesetzter Richtung, nämlich verkleinernd auf die D. E.-Werte. Von den zahlreichen Versuchen, die ich späterhin nach dieser Richtung machte, sei folgende Reihe angeführt, die die beim Anschalten eines polarisationsfreien, mit reinem Wasser beschickten Troges erhaltenen Verschiebungen des Kondensators angiebt, als der Reihe nach folgende Widerstandskompensatoren, beschickt mit den daneben verzeichneten Lösungen, angewandt wurden:

Elektroden		Lösung	Verschiebung in mm
Material	Wirksame Oberfläche		
Nickel	12 mm²	W. L.	ca. 56
Platin	0·6 „	0·03 HCl	ca. 64
Kupfer	1·0 „	0·2 $CuSO_4$	85
Silber	12 „	0·4 $AgNO_3$	85
Platinirtes Platin	12 „	W. L.	85

W. L. bedeutet die S. 631 beschriebene Lösung. Der zu kompensierende Widerstand des dielektrischen Troges betrug ca. 100000 Ohm. Nur in den letzten drei Fällen war das Minimum scharf, und nur hier waren die Elektroden offenbar hinreichend polarisationsfrei, wie die gute Übereinstimmung der mit den ganz verschiedenartigen Elektroden erhaltenen Zahlen beweist. Diese Erfahrung habe ich sehr oft gemacht, dass nämlich in allen Fällen, wo Polarisation die Zahlen entstellte, das Minimum gleichzeitig verwaschen wurde; auch wurde die Klangfarbe auf beiden Seiten des Minimums zugleich merklich verschieden, was die Einstellung natürlich noch unsicherer machte.

Kupferelektroden in Kupfersulfat, die sich schon bei kleiner Oberfläche brauchbar zeigen, werden (wahrscheinlich infolge Oxydation) rasch

unbrauchbar und müssen durch elektrolytischen Überzug mit frischem Kupfer gereinigt werden; auch Silberelektroden in Silbernitrat, die ebenfalls brauchbar sind, haben ihre Unbequemlichkeiten, so dass ich schliesslich bei den S. 632 beschriebenen Widerstandskompensatoren stehen geblieben bin.

Natürlich hören auch Elektroden aus platiniertem Platin auf, polarisationsfrei zu sein, wenn der Abstand unter einen gewissen zulässigen Minimalwert sinkt; wenn die Widerstandskompensatoren mit der W. L. beschickt sind, so vermeide man es, bei der Kompensation die Elektroden bis auf weniger als etwa 2·5 cm zu nähern[1]), und arbeite lieber, wenn das Leitungsvermögen des untersuchten Dielektrikums eine so starke Kompensation nötig macht, mit Trögen kleinerer Kapazität.

In keinem Falle aber können merkliche Fehler durch Polarisation entstehen, wenn man nur bei **absoluter Schärfe des Minimums**, d. h. bei einer Genauigkeit der Einstellung bis auf 0·1 mm, erhaltene Einstellungen als sicher ansieht; der Apparat zeigt selber derartige Fehler durch eine Verflachung des Minimums und Verschiedenheit der Klangfarbe zu beiden Seiten desselben an.

Obwohl die obigen auf Grund zahlreicher Versuche gemachten Bemerkungen das für die in dieser Abhandlung verfolgten Zwecke Erforderliche betreffs des Einflusses der Polarisation enthalten dürften, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, sich etwas eingehender von den Wirkungen polarisierbarer Elektroden auf das Telephon Rechenschaft zu geben. Von F. Kohlrausch[2]) ist gezeigt worden, dass bei Elektrolyse zwischen Platinplatten die daselbst auftretende elektromotorische Gegenkraft ε durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \frac{P}{q}\int i\,dt \qquad (1)$$

gegeben ist, worin P den Polarisationskoëffizienten der Elektrode und

---

[1]) Nach F. Kohlrausch (Wied. Ann. **49**, 237) sind platinierte Elektroden von 35 cm² Oberfläche bis zu 8 Ohm abwärts als polarisationsfrei anzusehen; bei Anwendung obiger Lösung ($k = 0{\cdot}9 \times 10^{-7}$) würde man also solche Elektroden bis auf 0·3 cm einander nähern dürfen. Es scheint hiernach, wofür auch andere Erfahrungen sprechen, dass bei dielektrischen Messungen grössere Anforderung an Freiheit von Polarisation gestellt werden, als bei Widerstandsbestimmungen; möglicherweise kompensiert aber in letzterem Falle die Kapazität der Widerstandsrollen des Rheostaten teilweise die Polarisation.

[2]) Pogg. Ann. (Jubelband) S. 143. 1873; vergl. auch Oberbeck, Wied. Ann. **19**, 625; **21**, 139.

q ihre Oberfläche bedeutet. Bedeutet E die Potentialdifferenz der Elektroden, i die Stromstärke zur Zeit t und ist w der galvanische Widerstand der elektrolytischen Zelle, so wird demnach

$$E - \varepsilon = iw, \tag{2}$$

oder differenziert nach t

$$\frac{dE}{dt} - \frac{P}{q} i = w \frac{di}{dt}. \tag{3}$$

Ersetzen wir die elektrolytische Zelle durch einen polarisationsfreien Widerstand und einen vollkommen isolierenden Kondensator von der Kapazität C, so gilt bekanntlich für den Stromverlauf

$$\frac{dE}{dt} - \frac{i}{C} = w \frac{di}{dt}, \tag{4}$$

d. h. eine elektrolytische Zelle kann äusseren elektrischen Einflüssen gegenüber durch einen polarisationsfreien gleichen Widerstand w ersetzt werden, in den ein Kondensator von der Kapazität

$$C = \frac{q}{P} \tag{5}$$

eingeschaltet ist. Aus der Gleichung ist nun sofort ersichtlich, dass der Einfluss von C um so mehr in den Hintergrund tritt, je grösser C wird und für $C = \infty$ verschwindet das Glied $\frac{i}{C}$ überhaupt aus der Gleichung gegenüber den anderen Gliedern. Man kann hiernach also in jedem Punkt der Brücke Widerstände zerschneiden und dafür Kondensatoren von sehr grosser Kapazität einschalten, ohne irgend eine Verschiebung oder Verflachung des Minimums zu veranlassen; ein solcher Kondensator verhält sich also (so paradox es klingt) wie ein unendlich kleiner kapazitätsfreier Widerstand. Dadurch ist dann erwiesen, dass Polarisation ganz unschädlich ist, wenn nur die der Polarisation äquivalent wirkende Kapazität gross genug ist; wie wir dies ja auch oben experimentell gefunden haben, und wie es am einfachsten durch die Wahl hinreichend grosser Elektroden zu erzielen war.

In der That fand ich denn auch, dass keine Verschiebung oder auch nur Abflachung des Minimums erfolgte, als ich zwischen dem mit Luft erfüllten Trog und dem Punkt C (Fig. 5 S. 636) einen Kondensator von erheblich grösserer Kapazität als der des Troges einschaltete. Wohl aber war ein merklicher Einfluss zu verspüren, als ich vor die engere Widerstandskapillare einen Glaskondensator von etwa 0·003 Mikrofarad schaltete; das Minimum wurde verwaschen und merklich verschoben; ausserdem wurde die Klangfarbe zu beiden Seiten des Minimums ver-

schieden, kurz der Widerstand verhielt sich genau, als ob er nicht polarisationsfrei wäre, und auch die Verschiebung des Minimums erfolgte in entsprechendem Sinne. Der obige Kondensator hatte also offenbar eine zu kleine Kapazität, als dass seine Einschaltung hätte unmerkbar sein können.

Diese Beobachtung legt nun sofort den Gedanken nahe, dass es möglich sein muss, den störenden Einfluss der Polarisation durch einen geeignet geschalteten Kondensator zu kompensieren. Einem mit einer leitenden Substanz gefüllten dielektrischen Trog kann strenggenommen nur beigezeichnete (Fig. 8) Kombination Wechselströmen jeder Frequenz gegenüber vollkommen äquivalent sein; W ist ein kapazitätsfreier Widerstand, C und c sind nichtleitende Kondensatoren. Völlige Äquivalenz gegenüber jedem Wechselstrom ist nur erreicht, wenn W dem Widerstand, c der dielektrischen Kapazität und C der wirksamen Elektrodenkapazität des Troges gleich gemacht wird. $a\,a'$ sind die Elektroden dieser Imitation eines dielektrischen Troges.

Fig. 8.

Die Elektrodenkapazität ist nun aber in allen Fällen sehr gross, und ich konnte daher die Polarisation auf diesem Wege deshalb nicht unschädlich machen, weil mir hinreichend grosse Kondensatoren von variabler Kapazität nicht zur Verfügung standen. Wohl aber gelang mir dies durch eine Zelle von variabler Polarisation; ich konnte auch bei einem stark mit Polarisation behafteten dielektrischen Troge ein gutes Minimum erhalten, als ich vor den Widerstandskompensator eine mit Schwefelsäure von maximaler Leitfähigkeit gefüllte Zelle schaltete, die eine grosse feste und eine kleine verschiebbare Elektrode besass, welch letztere verschieden tief eingetaucht werden konnte. Beim Heben und Senken dieser Elektrode trat neben dem Kapazitäts- und Widerstandsminimum ein absolut scharfes „Polarisationsminimum“ auf; sie spielte also vollkommen die Rolle der kompensierenden Kapazität C (Fig. 8).

Die gleiche Vorrichtung ermöglichte es, mit einem Widerstandsgefäss, das blanke Platinelektroden von 2 cm² Oberfläche besass und mit einer Brücke und einem Widerstandskasten in der gewöhnlichen Weise, wie bei Widerstandsbestimmungen üblich, geschaltet war, ein ausgezeichnetes Minimum zu erhalten; ohne die obige Zelle, die also zwischen Brücke und Rheostat geschaltet war, störte die Polarisation so stark, dass kaum eine Andeutung eines Minimums zu entdecken war. Man wird also bei Widerstandsbestimmungen nach F. Kohlrausch von dieser einfachen Vorrichtung vielleicht bisweilen Ge-

brauch machen können, um die Polarisation durch Polarisation zu eliminieren; andererseits scheint es möglich zu sein, mit Telephon in der Brücke die Polarisation auf überaus einfache Weise zu messen. Für die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten dürfte es jedoch am einfachsten sein, die Polarisation auf die am Anfang dieses Kapitels angegebene Weise unschädlich zu machen.

Einen Punkt möchte ich noch hervorheben, der so recht dazu geeignet ist, die ausserordentliche Vielseitigkeit des Telephons als Messapparats in ein helles Licht zu rücken. Wenn durch rohe Einstellung des Messkondensators und Widerstandskompensators ein annäherndes Minimum erzielt ist, so hört ein geübtes Ohr aus dem Minimumgeräusch leicht heraus, wo noch zu korrigieren ist; ein Knistern deutet auf Ungleichheit der Kapazitäten, ein Summen auf eine solche der Widerstände, und ungleichartige Klangfarbe zu beiden Seiten des Minimums warnt vor Polarisation. Nur wenn alle diese Faktoren abgeglichen sind, bezw. der letzte durch hinreichend grosse Elektroden zur Bedeutungslosigkeit herabgedrückt ist, schweigt das Telephon absolut und zwar für Schwingungen der verschiedensten Tonhöhe. Der Einfluss einer Unsymmetrie bezüglich der Widerstände ist unabhängig von der Frequenz, derjenige bezüglich der Kapazität nimmt zu mit der Frequenz, derjenige bezüglich der Polarisation nimmt ab mit der Frequenz der Wechselströme, wie aus den oft erwähnten Versuchen und Rechnungen von Kohlrausch und Oberbeck hervorgeht[1]). Ein Ersatz des Telephons durch eine von M. Wien neuerdings benutzte Vorrichtung („optisches Telephon") würde für die in dieser Arbeit befolgten Zwecke einen Verzicht auf viele Vorzüge bedeuten, ohne, soweit ich sehe, einen irgendwie entsprechenden Vorteil zu bringen.

9. Absolute Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten.

Wie erwähnt, sind die S. 634 u. 635 beschriebenen Kondensatoren nicht zu absoluten Bestimmungen geeignet, d. h. zu Bestimmungen, die unmittelbar die dielektrische Leitfähigkeit bezogen auf Luft gleich 1 ergeben, sondern sie müssen mit einer anderweitigen Substanz von bekannter D. E. geaicht werden. Bei absoluten Bestimmungen muss die Kapazität des aus der Flüssigkeit herausragenden Teiles der Zuleitung zur Kondensatorplatte, sowie der etwaige Beitrag berücksichtigt werden, den ein eingeschaltetes Glasplättchen (Kondensator Fig. 3) zu jener Grösse liefert. Es wäre nun aber sehr schwierig, derartige Nebenkapazitäten

[1]) Vergl. dazu M. Wien, Wied. Ann. 47, 636. 1892.

mit hinreichender Genauigkeit auszuwerten; hingegen führt einfach und sicher folgendes Verfahren zum Ziele.

Der in Fig. 9 gezeichnete Kondensator bestand aus einem runden Messingtrog von 3 cm Höhe und 3·6 cm Breite, auf den ein übergreifender Hartgummideckel festschliessend aufgesetzt werden konnte. Durch den Deckel geht mit starker Reibung verschiebbar die Zuleitung zu der Kondensatorplatte, der so bequem verschiedene Abstände vom Boden des Troges gegeben werden können. Man misst, wie S. 636 beschrieben, bei einer bestimmten Stellung der Platte die Kapazität des leeren Kondensators, füllt mit einer Pipette durch ein im Deckel angebrachtes Loch hierauf vorsichtig, ohne die Kondensatorplatte zu verschieben, den Trog beinahe voll mit der zu untersuchenden Substanz und bestimmt die Kapazität aufs neue. Diese Messung führt man genau in der gleichen Weise bei einer zweiten Stellung der Platte aus. Es sei s_1 die Kapazität des leeren, S_1 die des gefüllten Kondensators in der ersten Stellung, s_2 und S_2 die entsprechenden Grössen in der zweiten Stellung; wenn nun a die Kapazität des aus der Flüssigkeit herausragenden Teiles des Stiftes bedeutet, so ergiebt sich die D. E. aus den Gleichungen

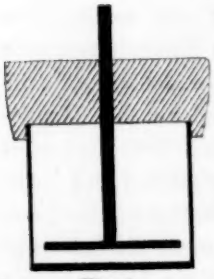


Fig. 9.

$$D = \frac{S_1 - a}{s_1 - a} = \frac{S_2 - a}{s_2 - a},$$

woraus

$$D = \frac{S_2 - S_1}{s_2 - s_1}$$

sich ergiebt. Um genaue Zahlen zu bekommen, muss man die Differenz $s_2 - s_1$ möglichst gross zu machen suchen, d. h. bei möglichst heruntergeschobener und möglichst weit herausgezogener Kondensatorplatte arbeiten; doch darf man die Platte nur so weit heben, dass ihr Abstand vom Boden immer noch klein gegen den vom Deckel ist.

Folgende Tabelle enthält eine Reihe von mit *m*-Xylol bei verschiedenen Abständen der Platte bei 25° gewonnene Zahlen:

S	s	$\frac{S}{s}$	$\frac{S-a}{s-a}$
20·25	9·8	2·05	2·357
24·3	11·5	2·11	2·362
37·7	17·25	2·20	2·366
49·7	22·3	2·23	2·356
77·7	34·3	2·26	2·349
77·95	34·3	2·27	2·356
78·7	34·6	2·27	2·357
79·0	34·9	2·26	2·345

Darin bedeutet also S die Kapazität mit, s diejenige ohne Füllung. Um das gesamte Zahlmaterial gleichmässig verwerten zu können, berechnete ich den wahrscheinlichsten Wert von α, der sich zu

$$\alpha = 2{\cdot}1 \text{ mm}$$

ergab. Thatsächlich sieht man, dass, während die Quotienten $S:s$ mit zunehmendem Plattenabstande immer kleiner werden, die in der letzten Kolumne verzeichneten Werte von $\frac{S-\alpha}{s-\alpha}$ gut konstante Zahlen liefern. Wenn man das Gewicht jeder Beobachtung der Grösse s proportional setzt, ergiebt sich als Mittelwert:

$$D = 2{\cdot}354 \text{ bei } 25°.$$

Strenggenommen ist α bei den verschiedenen Beobachtungen nicht vollständig gleich, weil die Länge des herausragenden Stiftes in den verschiedenen Fällen verschieden ist; allein durch Aufsetzen eines geeigneten zweiten Messingstiftes liess sich nachweisen, dass diese Korrektion unter 0·1 mm bleibt. Als übrigens anstatt der Kondensatorplatte ein dem herausragenden Teile des Stiftes genau gleicher Stift in der Platte steckte, ergab sich seine Kapazität zu 2·4 (also merklich grösser als $\alpha = 2{\cdot}1$); dies rührt daher, dass vom unteren Ende des Stifts Kraftlinien zum Boden gehen können, was nicht möglich ist, wenn die Kondensatorplatte dazwischen ist. — Eine absolute Bestimmung der D. E. reinen Äthers ergab bei 18·5°:

$$\begin{matrix} s_1 = 22{\cdot}05; & S_1 = 87{\cdot}5 \\ s_2 = 14{\cdot}1; & S_2 = 54{\cdot}5 \end{matrix} \qquad D = 4{\cdot}17,$$

doch kann diese Zahl wegen der Kleinheit von $s_1 - s_2$ bis auf 1—2 % unsicher sein. Eine zweite ähnliche Bestimmung ergab

$$D = 4{\cdot}23 \text{ bei } 20{\cdot}5°$$

mit ähnlichen Fehlergrenzen. Das Mittel

$$D = 4{\cdot}20 \text{ bei } 19{\cdot}5°$$

kommt dem zuverlässigsten Werte, 4·23 bei der gleichen Temperatur (vgl. folgendes Kap.) hinreichend nahe.

Eine im folgenden wiederholt erwähnte Probe von Anilin (käufliches Präparat) lieferte

I. $D = 7{\cdot}09$ bei 23·4°
II. $D = 7{\cdot}25$ bei 23·4° Mittel $D = 7{\cdot}17$ bei 23·4

10. Messungen.

Von den zahlreichen Messungen, die ich allerdings mehr zur Prüfung der Methode, wie in der Absicht, neues Material an D. E.-Werten zu beschaffen, angestellt habe, seien folgende mitgeteilt.

Mit dem Nickelkondensator (Fig. 3), der mit Luft und mit *m*-Xylol von 25° gefüllt

$$s = 28{\cdot}5, \qquad s_0 = 59{\cdot}8 \text{ mm}$$

lieferte, die D. E. also nach der Formel (S. 639)

$$D = 1{\cdot}354 \frac{S - 28{\cdot}5}{31{\cdot}3}$$

berechnen lässt, wurden folgende Substanzen untersucht:

Äther. Es kam zur Verwendung 1. mit Wasser wiederholt (4 bis 8 mal) ausgeschüttelter und dann mit Natrium getrockneter Äther; 2. mit Wasser 20—30mal ausgeschüttelter, hierauf mit Chlorcalcium entwässerter und mit Quecksilber geschüttelter und schliesslich über Phosphorsäure rektifizierter Äther[1]). Beide Präparate lieferten bis auf Tausendstel stimmende Verschiebungen der Glastafel; der nach der bequemen Methode 1. gereinigte Äther empfiehlt sich daher in hohem Grade als Aichungsflüssigkeit. Es ergab sich

$$D = 4{\cdot}22 \text{ bei } 20°.$$

Benzol. Auch Benzol ist eine gut zu reinigende Substanz; das im Handel käufliche thiophenfreie Präparat wird 2—3 mal durch Ausfrieren fraktioniert und die so erhaltenen Krystalle werden nach ihrem Auftauen über Natrium aufbewahrt. Es war

$$D = 2{\cdot}258 \text{ bei } 17°.$$

Feuchtes Benzol lieferte um 1·5 % höhere Werte, bei der geringen Löslichkeit des Wassers in Benzol ein bemerkenswertes Beispiel für die Empfindlichkeit der D. E. gegen Verunreinigungen.

Durch das grosse Entgegenkommen der Herren Landolt und Jahn standen mir von den nachfolgenden Kohlenwasserstoffen je einige Gramm zur Verfügung, und zwar von den gleichen Präparaten, die sie bei ihren eigenen dielektrischen Untersuchungen benutzt haben[2]). Die folgende Tabelle enthält unter I die von Landolt und Jahn, unter II die von mir gewonnenen Zahlen, sämtlich mit Hilfe der Temperaturkoëffizienten — 0·09 %, der jedenfalls in allen Fällen der Wahrheit hinreichend nahe kommt, auf 17° umgerechnet (S. 659):

Im Mittel sind meine Zahlen etwas grösser, nämlich um 0·7 %; dies würde sich sehr einfach dadurch erklären lassen, dass die D. E. der von Landolt und Jahn benutzten Normalsubstanz (*m*-Xylol) um soviel zu niedrig angenommen ist. Wie dem auch sei, die Differenzen zwischen beiden Zahlenreihen sind so klein, dass letztere als eine gute gegenseitige Bestätigung anzusehen sind.

[1]) Nach Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. **12**, 448. 1893.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 289. 1892.

D. E. von Kohlenwasserstoffen bei 17°.

Substanz	I	II	Diff. (II − 1) × 1000
Hexan	1·85	1·880	+ 30
Oktan	1·93	1·949	+ 19
Benzol	2·20	2·255	+ 55
Toluol	2·37	2·355	+ 15
o-Xylol	2·58	2·567	− 13
p-Xylol	2·23	2·251	+ 21
m-Xylol	2·345	[2·372]	+ 27
Äthylbenzol	2·41	2·424	+ 14
Propylbenzol	2·35	2·380	+ 30
Isopropylbenzol	2·37	2·368	− 2
Isobutylbenzol	2·34	2·347	+ 7
Pseudokumol	2·40	2·415	+ 15
Cymol	2·23	2·249	+ 19
Diamyl	—	1·979	—
Diamylen	—	2·424	—

Die bisherigen Substanzen sind sämtlich vorzügliche Isolatoren, und die Messungen hätten sich, wenn auch weniger genau, auch ohne Widerstandskompensator (ich benutze in solchen Fällen stets das Kapillarrohr) ausführen lassen. Die nachfolgenden Substanzen leiteten sämtlich sehr merklich; hier wäre ohne Kompensation ihrer Leitung überhaupt eine Messung nur roh (bei Chloroform) oder gar nicht (bei den übrigen Substanzen) möglich gewesen.

Chloroform (käufliches Präparat)

$$D = 5{\cdot}14 \text{ bei } 22°.$$

Anilin (käufliches Präparat; vgl. S. 657) die Leitfähigkeit betrug $k = 0{\cdot}06 \times 10^{-10}$. Es ergab sich zu verschiedenen Zeiten

$$\left.\begin{array}{l} D = 7{\cdot}24 \text{ bei } 17{\cdot}5° \\ D = 7{\cdot}14 \text{ bei } 20° \\ D = 7{\cdot}01 \text{ bei } 24° \end{array}\right\} \text{ Mittel } D = 7{\cdot}13 \text{ bei } 20{\cdot}5°.$$

Die Untersuchung der nachfolgenden Substanzen geschah im Platinkondensator (Fig. 4), der mit Äther oder Anilin geaicht wurde. Es war für Anilin z. B.

$$s = 3{\cdot}9, \qquad s_0 = 15{\cdot}2 \text{ mm}.$$

Amylalkohol. Ein reines, von den Herren Landolt und Jahn mir freundlichst überlassenes Präparat ($k = 0{\cdot}3 \times 10^{-10}$) lieferte zu verschiedenen Zeiten untersucht

$$\left.\begin{array}{l} 16{\cdot}14 \text{ bei } 17{\cdot}2° \\ 15{\cdot}82 \text{ bei } 19{\cdot}5 \\ 15{\cdot}90 \text{ bei } 20 \end{array}\right\} \text{ Mittel: } 15{\cdot}95 \text{ bei } 18{\cdot}9°.$$

Äthylalkohol. Über Kalk einige Tage aufbewahrter und dann destillierter Alkohol lieferte bei $k = 0{\cdot}5 \times 10^{-10}$

$$D = 25{\cdot}6 \text{ bei } 19{\cdot}3°;$$

seine Dichte betrug bei 20° 0·7901; er war also 99·8-prozentig. Käuflich reiner Alkohol, dessen Dichte bei 20° 0·7935 betrug (entsprechend 98·7-prozentigem Alkohol), lieferte bei $k = 0{\cdot}7 \times 10^{-10}$

$$D = 26{\cdot}6 \text{ bei } 18{\cdot}7°;$$

mit weiter zunehmendem Wassergehalt steigt D stark an, wie folgende Tabelle zeigt:

d	%-Gehalt	D	t	$k \times 10^{10}$
0·8098	93·0	28·4	19°	0·7
0·8410	81·1	34·3	19°·3	1·3
0·8979	57·1	44·2	21°	1·7

Der Prozentgehalt ist aus den in der ersten Kolumne befindlichen, auf 20° bezogenen Dichten berechnet; die Werte von D beziehen sich, ebenso wie die vom gleichzeitig gefundenen Leitvermögen k, auf die unter t verzeichnete Temperatur.

Wasser. Mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Wasser ($k = 2 \times 10^{-10}$) und gewöhnliches destilliertes Wasser ($k = 10 \times 10^{-10}$) lieferten mindestens auf 2 % gleiche Werte, in letzterem Falle kann aber leicht die S. 648 erwähnte Korrektion von Betrag werden, so dass erst weitere Untersuchungen die Frage sicher entscheiden können, ob die Werte völlig gleich sind. Zu verschiedenen Zeiten in Platinkondensatoren verschiedener Kapazität mit reinem Wasser gewonnene Zahlen ergeben:

$$\left.\begin{array}{l} D = 80{\cdot}0 \text{ bei } 15{\cdot}6° \\ D = 80{\cdot}3 \text{ bei } 17{\cdot}5 \\ D = 78{\cdot}4 \text{ bei } 21{\cdot}3 \end{array}\right\} \text{ Mittel } D = 79{\cdot}6 \text{ bei } 18{\cdot}1°.$$

Diese Werte sind nur als vorläufige anzusehen; eine genauere Bestimmung derselben sowie besonders die Untersuchung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur hoffe ich bald ausführen zu können.

In der folgenden Tabelle sind die mit guten Präparaten gewonnenen Zahlen zusammengestellt (mit Ausnahme der S. 659 erwähnten Kohlenwasserstoffe); die Zahlen sind sämtlich auf 18° mittels der unter ΔD verzeichneten Temperaturkoëffizienten (ausgedrückt in %) umgerechnet. Die Tabelle wird zur Aichung von Kondensatoren nützlich sein; doch sei ausdrücklich betont, dass die ΔD-Werte nur aus gelegentlichen Beobachtungen abgeleitet sind und auf keine besondere Genauigkeit Anspruch machen.

Dielektrizitätskonstanten bei 18°.

Substanz	D	ΔD
Benzol	2·235	— 0·09 %
Äther	4·25	— 0·3
Amylalkohol	16·05	— 0·7
Äthylalkohol (99·8%)	25·8	— 0·4
Wasser	79·6	—

11. Vergleich mit der elektrometrischen Methode.

Zum Vergleiche der im vorigen Abschnitte mitgeteilten Zahlen mit den Ergebnissen anderer Beobachter können wegen der starken Beeinflussung der dielektrischen Leitfähigkeit durch Verunreinigung von vornherein nur solche Messungen in Betracht kommen, die an unzweifelhaften Präparaten angestellt sind. Derartige Messungen sind die von Landolt und Jahn (S. 658) an einer Reihe organischer Flüssigkeiten und ferner die in neuerer Zeit von Heerwagen und Franke (S. 645) mit Wasser gemachten eingehenden Untersuchungen. Die zahlreichen mit Rizinusöl, Terpentin, Petroleum und Präparaten ähnlicher Güte ausgeführten Messungen sind natürlich für solche Zwecke völlig bedeutungslos.

Die oben erwähnten Untersuchungen sind sämtlich mit der von Cohn und Arons ausgearbeiteten elektrometrischen Methode ausgeführt. Bei Stoffen mit kleiner D. E. fanden wir bereits S. 659 befriedigende Übereinstimmung. Die folgende Tabelle zeigt, dass man nach der elektrometrischen Methode bei Stoffen mit grosser D. E. etwas grössere Werte findet, als ich sie nach meiner Methode erhielt.

Substanz	I	II	
Amylalkohol	16·05	16·28	Landolt und Jahn
Äthylalkohol	25·8	26·0	Landolt und Jahn
Wasser	79·6	80·5	Heerwagen
		81.3	Franke

Die Zahlen von Landolt und Jahn sind, um sie mit den meinigen vergleichbar zu machen, um 0·7 % vergrössert (S. 658). Die Differenzen zwischen beiden Zahlen sind zwar klein, aber sie liegen im gleichen Sinne und sind wohl kaum Versuchsfehler.

Durch eine Verschiedenheit der Präparate lässt sich diese Differenz nicht erklären, da, wie erwähnt, die von mir untersuchte Probe Amylalkohol mir von den Herren Landolt und Jahn gütigst überlassen

war und Alkohol und Wasser an sich genügend scharf definierte Präparate sind.

Durch die grosse Liebenswürdigkeit der Herren Landolt und Jahn, die mir freundlichst die von ihnen benutzten Elektrometer zur Verfügung stellten, wurde es mir überdies ermöglicht, selber die gleichen Präparate nach der elektrometrischen und meiner eigenen Methode zu untersuchen. Auf die Einzelheiten dieser Messungen werde ich an einem anderen Orte zurückkommen; hier sei nur bemerkt, dass ich ebenfalls für Substanzen mit grösserer D. E. nach der elektrometrischen Methode um einige Prozente höhere Werte fand, als nach der meinigen. Da ich nach den im Kap. 7 und 8 mitgeteilten Erfahrungen meine Methode für einwandsfrei halten muss, suchte ich nach konstanten Fehlerquellen bei der elektrometrischen Methode und glaube sie, aufmerksam gemacht durch die bei Konstruktion meines elektrischen Troges gemachten Erfahrungen, in folgendem Umstande gefunden zu haben. Bei Stoffen mit grosser D. E. werden die elektrostatischen Kraftlinien, die zwischen den vier Elektrometerquadranten verlaufen, mehr und mehr ins Innere hineingezogen werden, und diese Verzerrung der Kraftlinien verursacht eine verhältnismässig zu starke Anziehung der Elektrometernadel, so dass man die hohen Dielektrizitätskonstanten etwas zu hoch finden muss [1]).

Experimentell konnte ich diese Vermutung dadurch bewahrheiten, dass ich die Ausschläge, die ein mit Alkohol beschicktes Elektrometer im Vergleiche zu denen eines zweiten parallel geschalteten und konstant mit Anilin gefüllten Elektrometers bestimmte, während über die Quadranten des ersteren einmal das von Tereschin [2]) benutzte Gefäss, ein zweites Mal ein sehr viel grösseres, aus einem abgesprengten grossen Becherglase gebildetes Gefäss geschoben war. In der That liess sich unzweifelhaft nachweisen, dass die Ausschläge merklich kleiner werden, wenn durch Vergrösserung des Gefässes die oben dargelegte Verzerrung der Kraftlinien jedenfalls stark vermindert wird; ich erhielt nämlich für das Verhältnis der Ausschläge des mit Alkohol gefüllten Elektrometers zu den gleichzeitigen Ausschlägen des mit Anilin gefüllten Elektrometers in mehreren gut übereinstimmenden Versuchsreihen:

	kleines Gefäss	grosses Gefäss
Verhältnis der Ausschläge:	2·985	2·915.

[1]) Auf die Möglichkeit einer solchen Fehlerquelle machte mich mein Freund P. Drude schon vor einiger Zeit aufmerksam. Vergl. auch das S. 634 erwähnte Prinzip.

[2]) Wied. Ann. **36**, 792. 1889.

Ob nun die obige Vermutung zutrifft oder nicht, jedenfalls beweisen diese Versuche unzweifelhaft, dass die Ausschläge des Elektrometers bei den bisher benutzten Dimensionen von der Grösse des Gefässes abhängig und somit mehr oder weniger durch einen bisher nicht berücksichtigten Einfluss entstellt sind [1]). Ich muss daher meine Resultate für die zuverlässigeren ansehen, wenigstens habe ich bei meinen Messungen prinzipielle Fehler nicht ausfindig machen können. Eine sichere Entscheidung wird man allerdings erst durch Messungen erhalten können, die mit einwandsfrei gebauten Elektrometern gewonnen werden; besonders geeignet scheinen mir hierzu Konstruktionen zu sein, die auf dem von Bjerknes [2]) kürzlich benutzten elektrometrischen Prinzipe beruhen.

Ich darf diese Arbeit wohl mit dem kurzen Hinweis schliessen, dass eine Reihe von Problemen bezüglich der dielektrischen Leitfähigkeit nunmehr verhältnismässig einfach zu erledigen sein dürfte. Es wird möglich sein, die Frage, wie sich jene Grösse bei Flüssigkeiten unter verschiedenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur, speziell inwieweit im Sinne der Clausius-Mossottischen Formel, ändern wird, in ganz anderem Umfange zu beantworten, als bisher möglich war. Die Beschaffung eines ausgedehnten Materials zur Beantwortung der Frage nach den Beziehungen der D. E. zur chemischen Konstitution, die von Landolt und Jahn bereits mit so merkwürdigen Ergebnissen in Angriff genommen wurde, wird Frage einer kurzen Zeit sein. Das Verhalten der Stoffe in Lösung, insbesondere die Frage, wie sich die dielektrische Leitfähigkeit gelöster Stoffe mit zunehmender Dissociation oder Association ändert, wird ebenfalls einige Aufmerksamkeit beanspruchen können. Schliesslich aber, und hierauf möchte ich besonders Gewicht legen, wird es mit Hilfe unserer Methode möglich sein, auch besser leitende Substanzen, wie z. B. wässerige Salzlösungen, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

---

[1]) Dieser Einfluss ist jedoch sicherlich so klein, dass keiner der von Landolt und Jahn aus ihrem Beobachtungsmaterial gezogenen Schlüsse einer Einschränkung bedarf.

[2]) Wied. Ann. 48, 594. 1893.

Göttingen, Physik. Institut, Juli 1894.

Bemerkung über die Funktion a in der Zustandsgleichung von van der Waals.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In einer vorigen Abhandlung habe ich gezeigt, dass bei zunehmendem Druck und Volum der Molekulardruck und die Grösse b sich einem bestimmten Wert nähern. Das war eine Folge von der Thatsache, dass einerseits bei immer höheren Temperaturen, bei konstanter Densität des Differentialquotienten $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$ sich der Null nähert, und dass andererseits der Differentialquotient $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T$ bei immer höheren Temperaturen und unter konstantem Druck die nämliche Eigenschaft hat.

Der thermodynamische Ausdruck für den Molekulardruck ist, wie ich schon gezeigt habe[1]), $K = T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ und ist deshalb von der Form $\frac{a}{v^2}$[2]), wobei a eine Temperaturfunktion bedeutet. K ist deshalb eine Funktion von Temperatur und Volum, und da diese Grösse bei immer höheren Temperaturen sich einem bestimmten Wert nähert, so muss dieser Wert null sein. Wir haben also

$$\lim a = 0.$$

Bei den sogenannten permanenten Gasen ist die spezifische Wärme bei konstantem Volum und konstantem Druck fast unveränderlich bei den „gewöhnlichen" Temperaturen, und K ist deshalb klein. Für Wasserstoff mit seiner niedrigen kritischen Temperatur können wir erwarten, dass die Funktion a fast unmerkbar geworden ist. Van der Waals, welcher sich ursprünglich die Funktion a als eine konstante Grösse dachte, sagt in seiner bekannten Abhandlung über „Die Kontinuität etc." S. 68: „Die Untersuchungen von Regnault und Magnus über den Spannungskoëffizienten von Wasserstoff stimmen nicht vollständig über-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 149.

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 458.

ein; aber der Wert 0·00366 für α dürfte kaum vom wahren Wert abweichen. Die Richtigkeit der Voraussetzung, beim Wasserstoff $a = 0$ zu setzen, können wir an einer Reihe von Beobachtungen von **Regnault**, die die Bestimmung von α_p bei verschiedenen Dichten zum Ziel hatten, prüfen." Wie folgt, leitet **van der Waals** den Ausdruck für den Spannungskoëffizienten ab. Für t^0 hat man

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t)$$

und für 0^0:

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R;$$

oder weil a als eine Konstante betrachtet wird, durch abziehen:

$$(p - p_0)(v - b) = R\alpha t,$$

oder $$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \frac{R\alpha}{(v - b)p_0} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha \quad \left(\alpha = \frac{1}{273}\right).$$

Da nun für Wasserstoff $\alpha_p = 0{\cdot}00366$ ist, so kann man setzen $\alpha_p = \alpha$ und deshalb $a = 0$. Hieraus folgt aber nicht, dass die Grösse a für Wasserstoff **immer** null ist. Ist ϱ die innere Verdampfungswärme von flüssigem Wasserstoff und sind δ_1, δ_2 bez. die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes, so hat man $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2} = a - T\frac{da}{dT}$ [1]). Wäre nun unterhalb der kritischen Temperatur immer $a = 0$, so wäre die Verdampfungswärme für Wasserstoff auch null. Wir schliessen darum aus obigen Betrachtungen, dass auch für Wasserstoff a eine Funktion ist, welche bei höheren [2]) Temperaturen stark abnimmt, um bei Temperaturen, wofür der Spannungskoëffizient bestimmt ist, null zu werden.

Wenn wir den Spannungskoëffizienten berechnen, **ohne** die Unveränderlichkeit von a vorauszusetzen, so erhalten wir:

$$p_0 = 273\, f(v) - \frac{a_0}{v^2}$$

(die Berechnung ist unabhängig von der Form des thermischen Drucks)

$$p = (273 + t) f(v) - \frac{a}{v^2};$$

durch Abziehung:

$$p - p_0 = t f(v) - \frac{a - a_0}{v^2}$$

---

[1]) Denn $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2} = A$ und $A = a - T\frac{da}{dT}$. Diese Zeitschr. (5) **12**, 672.

[2]) Bezüglich der kritischen Temperatur.

und $$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \frac{f(v)}{p_0} - \frac{a - a_0}{p_0 v^2 t} = \left(1 + \frac{a_0}{p_0 v^2}\right)\frac{1}{273} - \frac{a - a_0}{p_0 v^2 t}.$$

Der durch van der Waals berechnete Wert von a ist a_1 in der Gleichung

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \left(1 + \frac{a_1}{p_0 v^2}\right)\frac{1}{273}.$$

Zwischen den Funktionen a und a_1 besteht deshalb die Beziehung

$$-\frac{a - a_0}{a_1 - a_0} = \frac{t}{273},$$

das heisst, wenn a_1 grösser ist als a_0, so ist a kleiner als a_0. Für Kohlensäure findet van der Waals (Volumeinheit 1 kg bei 0° und 1 m Quecksilber)

bei 0·758[1]	$a_1 = 0{\cdot}0099$	$a_1 = 0{\cdot}0125$
„ 0·901	$a_1 = 0{\cdot}0103$	$a_1 = 0{\cdot}0125$
„ 1·743	$a_1 = 0{\cdot}013$	
„ 3·589	$a_1 = 0{\cdot}015$.	

Kraft der Beziehung $-\frac{a - a_0}{a_1 - a_0} = \frac{t}{273}$ wird der Wert von $a_0 - a$ immer grösser bezüglich der Differenz $a_1 - a$, und weil wirklich a_1 zuzunimmt mit der Temperatur, soll deshalb der wahre Wert von der Funktion a abnehmen mit Erhöhung der Temperatur.

Der nämliche Schluss gilt für Luft, wofür van der Waals findet:

Druck	Spannungskoëffizienten	a_1
3·655	0·0037091	0·0037
2·144	0·0036894	0·0038
1·692	0·003680	0·0033
1·678	0·003676	0·0025
0·76	0·003665	0·0017.

denn a_1 nimmt zu mit der Temperatur, also a wiederum ab.

Früher habe ich den thermodynamischen Ausdruck für den Molekulardruck $K = T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT$ durch partielle Integration umgesetzt in $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\int_T^\infty \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \frac{dT}{T}$[2]). Nun ist thermodynamisch[3]) $p = Tf(v) - K$ und deshalb: $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = f(v) - \left(\frac{dK}{dT}\right)_v$. Weiter haben wir $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T$

[1]) Druck in m Quecksilber. [2]) Diese Zeitschr. (2) **13**, 151.
[3]) Diese Zeitschr. (2) **13**, 149.

$= T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$, und daraus folgt: $\int_T^\infty \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \frac{dT}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Durch

Substitution in $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + T\int_T^\infty \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \frac{dT}{T}$ erhalten wir also

$$K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - T\left\{\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v\right\}_{T=\infty} \quad \ldots \text{ I.}$$

Da nun $\lim K = 0$ ist, haben wir auch $\lim \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$. Denn wie ich gezeigt habe[1]), ist $\lim T\int_T^\infty \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dT = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$.

Die allgemeine Gleichung $p = Tf(v) - K$ giebt weiter

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T,$$

oder durch Substitution in I.:

$$K = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v - T\left\{\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v\right\}_{T=\infty} + T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v \text{ oder } T\left\{\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v\right\}_{T=\infty} = 0$$

und deshalb, da T endlich ist:

$$\lim \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_v = 0 \quad \text{oder} \quad \lim \frac{da}{dT} = 0.$$

Die zweite Eigenschaft von a ist deshalb $\lim a = 0$ für $T = \infty$, und weil a positiv ist, hat man bei höheren Temperaturen $\frac{da}{dT} < 0$.

Ist A die Temperaturfunktion in dem Ausdruck für die Energie $\varepsilon = C - \frac{A}{v}$[2]), so ist $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{A}{v^2}$ oder $A = v^2\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ und weil $\lim \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = 0$, hat man auch $\lim A = 0$.

A ist positiv[3]) und für höhere Temperatur deshalb $\frac{dA}{dT} < 0$.

---

[1]) Diese Zeitschr. (2) **13**, 149.

[2]) Diese Zeitschr. (5) **12**, 671.

[3]) Denn $A = \frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$, wenn ϱ die innere Verdampfungswärme und δ_1, δ_2 bez. die Densitäten der Flüssigkeit und des Dampfes darstellen. Siehe „Theorie der vloeistoffen en dampen", Schiedam 1888.

Unabhängig von einer Zustandsgleichung habe ich die Beziehung $A = a - T\frac{da}{dT}$ abgeleitet[1]), und das giebt allgemein

$$\frac{dA}{dT} = -T\frac{d^2a}{dT^2}.$$

Der Differentialquotient $\frac{d^2a}{dT^2}$ ist also für höhere Temperaturen positiv.

Die dritte Eigenschaft von a ist deshalb:

Für hohe Temperaturen kehrt die Kurve, welche a als Funktion von T darstellt, ihre konvexe Seite der T-Axe zu.

Betrachten wir nun die K und a unterhalb der kritischen Temperatur. Im meiner Arbeit „Theorie der vloeistoffen en dampen“ (1888) habe ich aus den Betrachtungen von Gauss über die potentielle Energie einer Flüssigkeit für die innere Verdampfungswärme gefunden

$$\varrho = A(\delta_1 - \delta_2) \text{ (siehe oben)},$$

wobei $A = a$ ist, wenn die Molekeln sich bei der Verdampfung nicht ändern. Ich habe gesagt (Seite 67): „De inwendige latente verdampingswarmte is dus, voor zooverre het molecule in vloeibaren en dampvormigen toestand dezelfde grootte en gedaante behoudt, evenredig met het verschil tusschen de sooetelijhe gewichten van de vloeistof en den damp.“

In seiner Abhandlung: „Das Verhalten der thermischen und kalorischen Grössen bei der kritischen Temperatur“[2]) berechnet van Laar mit Hilfe der geänderten van der Waalsschen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{ae^{1-\frac{T}{T_k}}}{(v+\beta)^2}$$

$$\varrho = ae^{1-\frac{T}{T_k}}\left(1+\frac{T}{T_k}\right)\left(\frac{1}{v_1'} - \frac{1}{v_2'}\right)$$

und sagt weiter, „während Bakker einfach schrieb $\varrho = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$, denn er schrieb nicht $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{af(t)}{(v+\beta)^2}$, sondern

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

was bei gesättigten Dä[illegible]en durchaus nicht zulässig ist“.

[1]) Diese Zeitschr. (5) 672.
[2]) Diese Zeitschr. (6) 730.

Niemals habe ich aber bei meinen Betrachtungen über die Verdampfungswärme die van der Waalssche Gleichung benutzt, und in meiner Arbeit kommt die Gleichung $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ nicht vor.

Ich hebe dieses nachdrücklich hervor weil ich meine Untersuchungen über die Verdampfungswärme unabhängig von der Zustandsgleichung von van der Waals halten wollte[1]). Van der Waals fing nämlich in dieser Zeit (1885) nach und nach an sein Vertrauen in die Unveränderlichkeit der Konstante a seiner Gleichung zu verlieren, und als ich für Äther zwischen 0° und 120°, für Aceton zwischen 0° und 100°, für Wasser zwischen 100° und 200°, für Kohlensäure und N_2O_4 gezeigt hatte, dass der Quotient $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$ sich nur unmerkbar änderte mit der Temperatur, war er der Meinung, dass die von mir gefundene Beziehung von seiner Zustandsgleichung unabhängig war.

Nun hat sich meine Meinung geändert. Die Konstante a in der Zustandsgleichung von van der Waals nimmt mit der Temperatur ab, um sich bei höheren Temperaturen unbestimmt nahe der Null zu nähern, und der Quotient $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2} = A$ ändert sich nur dann wenig, wenn $\frac{d^2a}{dT^2}$ wenig von 0 abweicht. Dass weiter bei gewöhnlichen Temperaturen für Wasserstoff a vernachlässigt werden darf, ist wahrscheinlich eine Folge des Umstandes, dass seine kritische Temperatur so niedrig ist.

Berechnung und thermodynamische Betrachtungen lehren uns also: Die Funktion a in der Zustandsgleichung von van der Waals nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur, um Null zu werden, wenn die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum und konstantem Druck Temperaturfunktionen oder Konstanten geworden sind und die Kurve, welche diese Funktion in ihrer Abhängigkeit zur Temperatur darstellt, kehrt ihre konvexe Seite der Temperaturaxe zu.

---

[1]) Dies ist bei meinen heutigen Untersuchungen noch der Fall. Die schönen Resultate der kinetischen Gastheorie und die genialen Wendungen von van der Waals können nicht genugsam durch die Thermodynamik kontrolliert werden. Denn belehrt uns die kinetische Theorie einerseits etwas über die innere Konstitution des Stoffes, andererseits hat sie, um mit van der Waals zu reden, nicht den Charakter der Evidenz und Allgemeinheit, welchen den thermodynamischen Betrachtungen zukommt (siehe „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht. Diese Zeitschr. (2) **5**, 134).

Die Form $a = a_0 e^{1-\frac{T}{T_k}}$, welche van der Waals für diese Funktion vorgestellt hat, genügt allen diesen Bedingungen. Ihre thermodynamische Bedeutung habe ich bereits in dieser Zeitschr. (2) **12**, 282 gegeben.

Bemerkung: Bei diesen Berechnungen der Grösse b seiner Zustandsgleichung sagt van der Waals in seiner „Kontinuität" etc. (S. 87): Beinahe überall zeigt sich mit steigender Temperatur eine Zunahme von b . . . Nun ist $b = v - \frac{RT}{p + \frac{a}{v^2}}$. Die Funktion a nimmt ab mit der Temperatur. Setzt man aber a als eine Konstante voraus, wie van der Waals bei seinen Berechnungen gethan hat, so leuchtet ein, dass b zu gross gefunden wird bei höheren Temperaturen.

Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule.

Von

Dr. **G. Bakker** in Schiedam.

In seinem „Cours de physique mathématique", Abteilung Thermodynamique sagt Poincaré (Seite 154):

„Remarquons qu'on ne pourrait prendre pour définition d'un gaz parfait: *un gaz obéissant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, car un gaz assujetti à ces conditions ne suit pas forcément la loi de Joule;* il faut pour pouvoir déduire cette loi des deux autres faire une hypothèse de plus, à savoir que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la témperature ce qui, d'ailleurs, ne parait pas avoir toujours lieu aux hautes températures pour les gaz naturels."

Es ist meine Absicht hier zu zeigen, dass dieser Schluss nicht berechtigt ist und dass jedes der drei Gesetze eine Folge der zwei übrigen ist.

Das Gesetz von Mariotte sagt, dass bei einer bestimmten Temperatur das Produkt von Druck in Volum unveränderlich ist oder anders formuliert: das Produkt von Druck in Volum ist eine Temperaturfunktion. In eine Gleichung geschrieben: $pv = f_1(T)$.

Das Gesetz von Joule sagt, dass die Energie eine Temperaturfunktion ist oder: $\varepsilon = f_2(T)$.

Das Gesetz von Gay-Lussac bedeutet, dass das Volum sich bei unveränderlichem Druck proportional der absoluten Temperatur ändert oder $v = T\varphi(p)$. Durch Differentation: $T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p - v = 0$. Umgekehrt giebt die letzte Gleichung wieder durch Integration: $v = T\varphi(p)$.

Setzen wir nun $\varepsilon - T\eta + pv = \zeta$ und $\varepsilon + pv = \chi$, so haben wir: $d\zeta = d\varepsilon - Td\eta - \eta dT + pdv + vdp$ oder weil $d\varepsilon = Td\eta - pdv$: $d\zeta = -\eta dT + vdp$. Das giebt also $\left(\frac{d\zeta}{dp}\right)_T = v$ und da $\zeta = \chi - T\eta$

$$\left(\frac{d\chi}{dp}\right)_T - T\left(\frac{d\eta}{dp}\right)_T = v. \qquad \text{(I)}$$

$d\zeta$ ist weiter ein totales Differential. Der Koëffizient von dT nach p differenziert muss deshalb dem Koëffizienten von dp nach T differenziert gleich sein, oder $-\left(\frac{d\eta}{dp}\right)_T = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$. Gleichung (I) wird also:

$$\left(\frac{d\chi}{dp}\right)_T = v - T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Das Gesetz von Gay-Lussac sagt nun $v - T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = 0$ und deshalb $\chi = f_3(T)$. Wir haben also:

Gesetz von Mariotte (oder Boyle): $pv = f_1(T)$
Gesetz von Joule: $\varepsilon = f_2(T)$
Gesetz von Gay-Lussac: $\varepsilon + pv = f_3(T)$,

und hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass jede der drei Gleichungen eine Folge der beiden anderen ist. Der nämliche Zusammenhang besteht deshalb auch zwischen den drei Gesetzen.

Schiedam, 12. Juni 1894.

Über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Von

Ignaz Fanjung aus Odessa (Russland).

(Mit 1 Textfigur.)

Die Frage über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte wurde schon wiederholt zum Gegenstand experimenteller Untersuchung gemacht.

So wurde von Colladon und Sturm[1]) im Anschluss an ihre Untersuchungen über die Kompressibilität von Flüssigkeiten der Leitungswiderstand von Wasser, Ammoniak und Salpetersäure bei verschiedenen Drucken bis zu 30 Atmosphären untersucht, hierbei zeigte nur die Salpetersäure eine geringe Zunahme ihres Leitungswiderstandes bei Druckerhöhung.

Auch Hertwig[2]), der den Leitungswiderstand des Wassers, sowie der Lösungen von Silbernitrat und schwefelsaurem Kupfer bei Drucken bis zu 18 Atmosphären untersuchte, fand keine nennenswerten Verschiedenheiten von dem Leitungswiderstand bei gewöhnlichem Druck.

Von besserem Erfolge waren die Versuche von Fink[3]) gekrönt. Bei den von ihm angewandten hohen Drucken, bis zu 500 Atmosphären, zeigten die untersuchten Lösungen von Salzsäure, schwefelsaurem Zink und Chlornatrium ganz beträchtliche Abnahmen ihres Leitungswiderstandes. Nach seinen Angaben ist die Änderung bis zu 30 Atmosphären proportional der Druckerhöhung. Mit steigender Verdünnung nimmt die Abnahme zu. Da Fink nur konzentrierte Lösungen untersuchte, fand er dementsprechend verwickeltere Verhältnisse vor, wie z. B., dass eine Lösung von 22 % Chlornatriumgehalt bei 18° gar keine Abnahme ihres Leitungswiderstandes bei Druckerhöhung zeigte, noch konzentriertere sogar eine Zunahme ergaben.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. **36**, 231. 1827.

[2]) Pogg. Ann. **160**, 110. 1877.

[3]) Wied. Ann. **26**, 481—517. 1885.

Cohen[1]) hat bei der Messung der inneren Reibung durch Druck bei Chlornatriumlösungen ganz analoge Erscheinungen beobachtet. Konzentrierte Lösungen zeigten eine Zunahme, verdünnte eine Abnahme der inneren Reibung durch Druck, welche beim weiteren Verdünnen sich immer mehr derjenigen Abnahme nähert, die beim Wasser unter denselben Umständen beobachtet wird.

Dementsprechend scheinen sich auch die Kurven, welche die Abhängigkeit der Änderung der Leitfähigkeit durch Druck von der Konzentration darstellten, bei verdünnten Lösungen einem Maximum zu nähern.

Auch der Einfluss der Temperatur ist in beiden Fällen korrespondierend. Nach Cohen ist der Einfluss der Temperatur auf die Änderung der inneren Reibung durch Druck um so grösser, je verdünnter die Lösung ist, und zwar ist die Änderung im Temperaturintervall 0°—23° C. bei 0° am grössten.

Dementsprechend zeigen die beiden Versuchsreihen Finks[2]), von denen die eine bei 0°, die andere bei 18° durchgeführt worden war, bei 0° eine grössere Änderung der Leitfähigkeit als bei 18°. Auch hier sind die Differenzen bei den verdünnten Lösungen am grössten, während die konzentrierten Lösungen in beiden Versuchsreihen ziemlich übereinstimmende Änderungen der Leitfähigkeit ergaben.

Der Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung, auf den G. Wiedemann[3]) schon im Jahre 1856 hingewiesen hat, tritt beim Vergleich der Versuchsergebnisse von Fink und Cohen wieder einmal recht deutlich hervor. Zwar ist es bis jetzt trotz mancher darauf gerichteter Versuche nicht gelungen, zwischen ihnen eine einfache Beziehung aufzufinden, doch geht aus den bisherigen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass die Beweglichkeit derselben Ionen sich immer in demselben Sinne ändert, wie die Fluidität[4]).

Folglich dürfte man erwarten, dass, wenn die Fluidität durch irgend eine Einwirkung wie Druck, Temperatur, Konzentrationsänderung, oder

---

[1]) Wied. Ann. **45**, 679—682.

[2]) Wied. Ann. **26**, 505—509.

[3]) Pogg. Ann. **99**, 177—230. 1856. — Vgl. Wiedemann, Elektrizität II, 945.

[4]) Vergl. Grotrian, Pogg. Ann. **157**, 130; **160**, 238. — E. Stephan, Wied. Ann. **17**, 673. — E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, 537. — v. Tietren-Hennig, Wied. Ann. **25**, 467. — Lüdeking, Wied. Ann. **37**, 172. — Sv. Arrhenius, Diese Zeitschrift **9**, 487. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) I, 562—565; Lehrb. (2. Aufl.) II, 1, 708—710. — Wiedemann, Elektrizität (2. Aufl.) I, 657 ff.

Zusatz von Nichtelektrolyten nicht geändert wird, auch die Beweglichkeit der Ionen hierdurch nicht geändert wird, vorausgesetzt, dass diese Einwirkung die Natur der Ionen nicht beeinflusst. Nun geht aus Cohens Versuchen hervor, dass eine Lösung von annähernd 8 % Chlornatriumgehalt bei 18° keine Änderung der inneren Reibung durch Druck zeigt, während Fink bei dieser Temperatur bei einer 22 prozentigen Lösung keine Änderung der Leitfähigkeit durch Druck beobachtet hat. Zieht man aber von den prozentischen Zunahmen der Leitfähigkeit, welche Fink bei *ClNa*-Lösungen beobachtet hat, die durch die Kompressibilität der Lösungen bedingte Zunahme der Leitfähigkeit ab, so sieht man, dass eine Lösung von annähernd 10 % Chlornatriumgehalt bei 18° keine Änderung ihrer Leitfähigkeit zeigt, wie dies in der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

in der ersten Vertikalreihe ist der Gehalt verzeichnet;
in der zweiten die von Fink bei einer Drucksteigerung auf 500 Atmosphären beobachtete Änderung des Leitungswiderstandes;
in der dritten die durch Kompressibilität der Lösungen bedingten Korrektionen [1]);
in der vierten die Änderung der Leitfähigkeit nach Abzug dieser Korrektionen.

I	II	III	IV
4·99 %	− 2·91 %	− 2·06 %	− 0·85 %
9·90	− 2·06	− 1·85	− 0·21
14·82	− 1·30	− 1·67	+ 0·37
19·60	− 0·42	− 1·50	+ 1·08
24·90	+ 0·55	− 1·35	+ 1·90

Eine bessere Übereinstimmung konnte man kaum erwarten, erstens weil in diesen Konzentrationen der Einfluss der Konzentration auf die Grösse der Änderung der inneren Reibung sowohl, wie der Leitfähigkeit durch Druck ein nur sehr geringer ist; zweitens wegen der Unsicherheit der für so grosse Drucke berechneten Korrektionen für die Zunahme der Leitfähigkeit durch die Kompressibilität der Lösungen. Schliesslich ist in dieser Konzentration das Chlornatrium noch so weit von der vollständigen Dissociation entfernt, dass eine merkliche Änderung des Dissociationsgrades durch Druck nicht ausgeschlossen ist. — Für Salzsäure finden sich Messungen der inneren Reibung bei verschiedenen Drucken nicht vor, doch zeigt sie wahrscheinlich ein dem *ClNa* analoges Verhalten. Die Änderung der Leitfähigkeit durch Druck nimmt nach

[1]) Dieselben sind nach den Beobachtungen von Röntgen und Schneider (Wied. Ann. 29, 194) durch Interpolation berechnet.

Fink stark mit zunehmender Konzentration ab, doch konnte er selbst bei Lösungen von 25·34 % Gehalt keinen Wechsel des Vorzeichens beobachten, was wahrscheinlich vorwiegend darin seinen Grund hat, dass Salzsäurelösungen einen grösseren Kompressibilitätskoëffizienten haben als *ClNa*-Lösungen. — Aus den Versuchen von Fink geht hervor, dass eine Drucksteigerung bei den von ihm untersuchten stark dissociierten Elektrolyten eine Änderung des Leitungswiderstandes bewirkt: anscheinend vorwiegend durch Änderung der Beweglichkeit der Ionen. Der Einfluss auf den Dissociationsgrad, wenn überhaupt ein solcher stattfindet, kann nur sehr gering sein, und zwar in dem Sinne, dass der Druck den Dissociationsgrad erhöht.

Über den Einfluss des Drucks auf Lösungen wenig dissociierter Elektrolyte liegen bis jetzt gar keine Arbeiten vor. Die Thatsache, dass die schwach dissociierten organischen Säuren geringere Volumzunahme bei der Neutralisation geben als die stark dissociierten[1]), deutet darauf hin, dass der Vorgang der Dissociation bei ihnen mit einer Volumverminderung verbunden ist, so dass man bei denselben auch einen Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad erwarten durfte. Die Messung der Grösse dieses Einflusses war auch deshalb sehr erwünscht, weil man aus der Änderung der Dissociationskonstante durch Druck die Volumveränderungen, die mit dem Vorgang der Dissociation verbunden sind, berechnen kann, in analoger Weise wie S. Arrhenius aus den Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit die Dissociationswärme berechnet hat[2]).

Zur Untersuchung eigneten sich besonders die organischen Säuren, weil bei diesen die Gültigkeit der Dissociationskonstante durch die Arbeiten von Ostwald[3]), sowie von van't Hoff und Reicher[4]) bewiesen ist.

Auf Vorschlag des Herrn Dr. S. Arrhenius unternahm ich es, den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit einiger organischen Säuren zu untersuchen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche wurden im physikalischen Institut von Stockholms Högskola im März bis Oktober 1893 ausgeführt, dessen Chef, Herrn Dr. Arrhenius, ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stets liebenswürdiges Interesse an ihrem Fortschreiten zu herzlichstem Danke verpflichtet bin.

---

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **18**, 353. 1878. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 788.

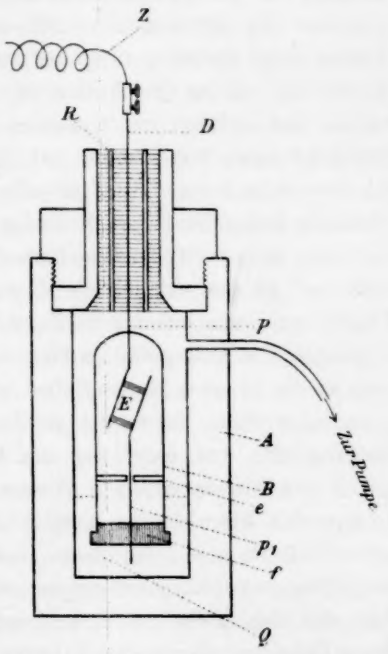
[2]) Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 103—107; ibid. **9**, 339—342.

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 278. 1888; ibid. **3**, 170. 1889.

[4]) Diese Zeitschr. **2**, 777. 1888.

Die Drucksteigerung kann vorwiegend einen doppelten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte haben: erstens durch Änderung des Dissociationsgrades, zweitens durch Änderung der Beweglichkeit der Ionen. — Um die Grösse des ersten Einflusses zu bestimmen, gelangte eine Reihe wenig dissociierter organischer Säuren zur Untersuchung, während die Grösse des zweiten Einflusses durch Untersuchung der Natriumlösungen derselben Säuren in grösserer Verdünnung, sowie der Salzsäure und des Chlornatriums ermittelt wurde. Auch ein dritter Einfluss der Drucksteigerung auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösung, nämlich die durch Kompressibilität bedingte Konzentrationsänderung der Lösung, wurde soviel als möglich berücksichtigt.

Bei der Widerstandsmessung bediente ich mich der bekannten Zusammenstellung eines Siemensschen Stöpselrheostaten, sowie einer Brückenwalze mit Telephon und Induktorium. Das Induktorium wurde durch ein Leclanché-Element getrieben. Da ich bei den Messungen durch passende Wahl der Widerstände im Rheostaten das Minimum fast immer zwischen den Teilstrecken 450 und 550 erhalten konnte, wenn man die Drahtlänge zu 1000 Teilen rechnet, begnügte ich mich die Richtigkeit des Teilstriches 500 zu kontrollieren. Dies geschah mit Hilfe zweier parallel geschalteter Siemens-Rheostaten. Es wurden, wie üblich, zwei gleiche Widerstände eingeschaltet und mit Hilfe der Brückenwalze verglichen, worauf dieselben vertauscht und nochmals verglichen wurden. Das Mittel aus beiden Einstellungen sollte mit dem Teilstrich 500 zusammenfallen, was auch mit der grösstmöglichen Annäherung zutraf. Es ergab sich nämlich 499·9 statt 500·0, so dass eine diesbezügliche Korrektion überflüssig erschien. Da es bei den vorliegenden Untersuchungen nicht darauf ankam, die absoluten Widerstände der untersuchten Lösungen festzustellen, vielmehr die relative Änderung derselben mit dem Drucke, so wurden die Widerstände des verwendeten Siemensschen Stöpselrheostaten nicht weiter auf ihre Richtigkeit geprüft, da sie



während der Dauer eines Versuches niemals geändert werden mussten. Zur Erzeugung des Druckes bediente ich mich einer Cailletetschen Pumpe, wie sie zur Verflüssigung von Gasen verwendet wird. Dieselbe stammte aus der Fabrik von Ducretet & Co. in Paris. Die Einrichtungen dieser Pumpe sind so allgemein bekannt, dass ich auf die Beschreibung derselben verzichten zu können glaube. — In den Hohlraum des Eisenblockes (A), dessen unteres Ende mit Quecksilber gefüllt war, wurde das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Widerstandsgefäss (B) eingesenkt. Dasselbe bestand aus einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr von circa 2 cm Durchmesser. Durch das zugeschmolzene Ende war mit Hilfe von etwas Emailglas ein Platindraht (p) eingeschmolzen, der auch eine der beiden Elektroden (E) trug. Diese waren durch zwei Bleiglasstäbchen aneinander befestigt, um ihre Verschiebung zu verhindern. Das untere offene Ende des Gefässes war mit einem Ebonitpfropfen (f), der mit einer feinen Bohrung versehen war, verschlossen. Durch diese Bohrung hing der zur zweiten Elektrode führende Platindraht (p_1) in das Quecksilber (Q) hinein. Um beim Herausnehmen und Öffnen des Gefässes ein Anstossen der Elektroden an die Gefässwandung zu verhindern, wurde eine gut passende Ebonitplatte (e) zwischen die Elektroden und den Ebonitpfropfen in das Gefäss hineingeschoben, welche ebenfalls mit einer feinen Bohrung zum Durchlass des Platindrahtes (p_1) versehen war. — Das ausserhalb des Gefässes liegende Ende des Platindrahtes (p) war mit einem dicken Kupferdraht (D) zusammengelötet. Dieser war, um eventuelle Kontaktfehler zu vermeiden, in ein dickwandiges, mit Kitt gefülltes Glasrohr (R) eingebettet, welches seinerseits sich wieder in einer Messinghülse befand, wie solche zur Fassung Cailletetscher Glasröhren verwendet werden. Der Raum zwischen Glasrohr und Messinghülse war sorgfältig mit Kitt gefüllt. — Um den Draht auch gegen das ihn umgebende Wasser, mit welchem der übrige Raum im Innern des Eisenblockes ausgefüllt war, zu isolieren, und dem Gefäss mehr Halt zu geben, wurde er, soweit er aus dem Glasrohr herausragte, sorgfältig mit Guttaperchapapier umwickelt und schwach erwärmt. Dabei legt sich das erweichte Guttaperacha dicht an den Draht an und bildet beim Erkalten eine ziemlich harte, dichte Kruste, welche auch an dem Glase des Widerstandsgefässes fest haftet und ein Abbrechen des eingeschmolzenen Platindrahtes verhindert. — Diese Kombination hat den Vorteil, dass das Widerstandsgefäss[1]) von allen Seiten den gleichen Druck

[1]) Die bei den Vorversuchen verwendeten Gefässe, deren oberes Ende aus der Messinghülse herausragte, zersprangen schon bei den ersten Versuchen.

erleidet und man nicht immer wieder der Gefahr ausgesetzt ist, das Gefäss öfter erneuern zu müssen, was die Vergleichbarkeit der Resultate sehr erschwert.

An den Kupferdraht (D) wurde ein zweiter Kupferdraht (Z) angesetzt, der die eine Zuleitung der Wechselströme besorgte. Als zweite Zuleitung diente der Eisenblock und das den Boden desselben füllende Quecksilber, indem ein dicker Kupferdraht fest um den oberen Teil des Eisenblockes (der aus dem Wasserbad herausragte) gewickelt wurde. Derselbe war an dieser Stelle vorher sorgfältig mit Schmirgelpapier abgerieben. Vor jedem Versuch überzeugte ich mich davon, ob der Kupferdraht auch fest an dem Eisenblock anlag. Im Laufe der Versuche wurde die Reinigung der Kontaktstelle mit Schmirgelpapier des öfteren wiederholt.

Der Widerstand der Metallteile des Gefässes, sowie des ganzen Systems wurde in folgender Weise ermittelt. Das Widerstandsgefäss wurde aus dem Eisenblock herausgenommen und zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. Hierauf wurde die Ebonitplatte (e) dicht an die Elektroden geschoben und das Gefäss wieder umgedreht. Beim Umdrehen dringt durch die feine Bohrung in der Ebonitplatte ein Teil des Quecksilbers heraus. Durch vorsichtiges Klopfen an die Gefässwandung kann man soviel Quecksilber herausfliessen lassen, dass die Elektroden eben noch in das Quecksilber eintauchen, worauf man das Gefäss wieder in den Eisenblock einsetzt. Nun sind alle leitenden Teile des Systems metallisch verbunden, und man kann mit Hilfe des Telephons und der Brückenwalze den Widerstand derselben direkt bestimmen. Er betrug 0·33 Ohm. Der ganze Eisenblock war in ein grosses circa 40 Liter fassendes Wasserbad eingesetzt, um die Temperatur konstant zu halten. Da ich stets bei angenäherter Zimmertemperatur arbeitete, betrugen die Temperaturschwankungen kaum mehr als einige Hundertstel Celsiusgrade während der Dauer eines Versuchs. Dieselben wurden durch vorsichtiges Erwärmen mit Hilfe eines Bunsenbrenners oder Abkühlen durch Hineinwerfen von kleinen Stückchen Eis ausgeglichen. Das zur Temperaturmessung verwendete Thermometer war in das Wasserbad eingesenkt. Dasselbe war in Fünftelgrade geteilt und gestattete somit eine Ablesung von 0·02 Grad mit ziemlicher Sicherheit. Ein zweites in der Nähe aufgehängtes Thermometer diente zur Kontrolle der Zimmertemperatur. Zur Messung des Druckes diente ein Federmanometer (aus der Firma Ducretet & Co. in Paris). Dasselbe war von 5 zu 5 Atmosphären geteilt und erlaubte somit eine ziemlich genaue Einstellung auf eine Atmosphäre. Dasselbe wurde durch Vergleich mit einem Normalmano-

meter verifiziert[1]). Wenn die Zahlen auch nicht Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben können, übersteigen die Fehler derselben sicher nicht 1—2 Atmosphären, was auf die Richtigkeit der Resultate und der daraus gezogenen Schlüsse nur von sehr untergeordneter Bedeutung sein kann.

Bevor ich zur Besprechung der eigentlichen Versuchsdaten übergehe, will ich noch einige Nebenumstände erwähnen, die von Einfluss auf die Versuchsergebnisse sein können. Es sind dies vor allem die durch die Kompression eintretende Erwärmung, sowie die Kompressibilität der Lösungen. — Eine Kompression des Gefässes selbst war bedeutungslos, da die Elektroden nicht fest mit dem Gefässe verbunden waren, sondern in demselben frei aufgehängt waren[2]). Die bei der Drucksteigerung auftretende Kompressionswärme, welche die Leitfähigkeit vorübergehend ändert, lässt sich leicht durch entsprechend langes Warten nach jeder Druckerhöhung unschädlich machen. Fink[3]) hat durch direkten Versuch konstatieren können, dass die Änderung der Leitfähigkeit durch die Kompressionswärme, welche bei einer Druckerhöhung von einer auf 500 Atmosphären erzeugt wird, schon nach 15 Minuten langem Warten ausgeglichen war.

Grösser sind die Temperaturschwankungen, welche dadurch entstehen können, dass man je nach der Versuchstemperatur kälteres oder wärmeres Wasser aus der Pumpe in den Eisenblock hineinpresst. Da die Pumpe sich nicht ebenfalls in ein Wasserbad einsetzen lässt, um stets Wasser von der gewünschten Temperatur in derselben zu haben, musste ich stets bei möglichst angenäherter Zimmertemperatur arbeiten und nach jeder Druckerhöhung eine halbe Stunde warten, um die dadurch entstehenden Fehler zu vermeiden. Dass dies auch thatsächlich der Fall war, konnte man an der guten Übereinstimmung der beiden Einstellungen der Walze sehen, wie sie für denselben Druck einmal beim Hinaufgehen von niederem, das andere Mal beim Hinabgehen von höherem Druck erhalten wurden. Die Abweichungen der auf diese Weise für denselben Druck ermittelten zwei Werte lagen fast immer innerhalb der Versuchsfehler.

Eine weitere Fehlerquelle ist, wie schon erwähnt, die Kompressi-

---

[1]) Mehrere Versuche, dasselbe durch Komprimieren von Luft, sowie durch direkten Vergleich mit dem von entsprechenden Gewichten ausgeübten Druck zu kontrollieren, misslangen bei den höheren Drucken.

[2]) Die Annäherung der Elektroden aneinander durch die Kompression der sie verbindenden Emailglasstäbchen ist jedenfalls von verschwindender Bedeutung.

[3]) Wied. Ann. **26**, 495.

bilität der Lösungen. Da die Leitfähigkeit direkt proportional der Anzahl der zwischen den Elektroden befindlichen Ionen ist, so muss dieselbe durch den Druck geändert werden, auch wenn derselbe gar keinen Einfluss auf den Zustand des betreffenden Körpers in Lösung hätte, indem durch die Volumverringerung der Lösung bei der Druckerhöhung mehr Ionen zwischen die Elektroden gelangen und sich am Elektrizitätstransport beteiligen. Diese Fehlerquelle findet sich in keiner der früher genannten Arbeiten über dies Thema berücksichtigt, weshalb auch die Zahlen für die prozentische Zunahme der Leitfähigkeit zu gross erscheinen. — Leider finden sich über die Grösse der Kompressibilität der Lösungen nur sehr wenige Angaben in der Litteratur vor. Röntgen und Schneider[1]) haben zwar die relative Kompressibilität einiger Lösungen starker Säuren wie ClH, SO_4H_2, BrH, NO_3H und ihrer Salze bestimmt, über die Kompressibilität der Lösungen organischer Säuren aber finden sich gar keine Angaben vor. Bei sehr verdünnten Lösungen kann man, ohne weitere Fehler zu begehen, die Kompressibilität gleich der des Wassers setzen. Unter Zugrundelegung des von Grassi bestimmten Kompressibilitätskoëffizienten 0·000046 pro Atmosphäre für destilliertes Wasser bei 18° C., habe ich folgende Korrektionstabelle für die verwendeten Drucke berechnet.

p	%
42	0·19
91	0·42
138	0·63
182	0·84
224	1·03
260	1·20

p bedeutet den Druck in Atmosphären, während die Zahlen der zweiten Reihe die durch die betreffende Drucksteigerung bewirkte Volumverminderung wiedergeben. Da diese der hierdurch bewirkten Leitfähigkeitsänderung direkt proportional ist, so drücken die Zahlen zugleich die prozentische Zunahme der Leitfähigkeit aus, welche durch die Volumänderung der Lösung verursacht wird. Bei sehr verdünnten Lösungen kann die betreffende Korrektion im vollen Betrage abgezogen werden. Für konzentriertere, wie normale und viertelnormale Lösungen treffen die Korrektionen nicht mehr vollkommen zu. Nach den Angaben von Röntgen und Schneider[2]) ist die Kompressibilität einer 1·5-normalen Salzsäurelösung um 5 % geringer als die des Wassers. Es würde also

[1]) Wied. Ann. **29**, 165.
[2]) Wied. Ann. **29**, 188.

die durch die Volumverminderung dieser Lösung bewirkte Änderung der Leitfähigkeit bei einer Drucksteigerung von einer auf 260 Atmosphären 1·14 % betragen statt 1·20 %, wie vorhin angegeben. Die Differenz 0·06 % fällt fast in die Fehlergrenzen. Ausserdem liegt ziemlich viel Wahrscheinlichkeit vor anzunehmen, dass Lösungen wenig dissociierter Säuren grössere Kompressibilitätskoëffizienten haben, als die so stark dissociierter wie *ClH*. Es mag nämlich schon an dieser Stelle erwähnt werden, dass eine Drucksteigerung bei den wenig dissociierten Säuren eine Änderung des Dissociationsgrades bewirkt, welche mit einer Volumverminderung des gelösten Körpers verbunden ist, während bei den stark dissociierten Säuren, wie *ClH*, ein derartiger Einfluss nicht merklich stattfindet, so dass man einen nur sehr geringen wahrscheinlichen Fehler begeht, wenn man die aus der Kompressibilität des Wassers berechneten Werte für alle hier untersuchten Lösungen schwach dissociierter Säuren gelten lässt. Im folgenden sind neben den beobachteten prozentischen Änderungen des Widerstandes die mit Hilfe vorstehender Zahlen korrigierten angeführt.

Sämtliche untersuchten Substanzen waren als chemisch rein von Kahlbaum in Berlin bezogen. Die Lösungen der Säuren wurden in der Weise dargestellt, dass man eine ziemlich konzentrierte Lösung der betreffenden Säure herstellte. Hierauf bestimmte man deren Gehalt durch Titrieren mit einer Natronlauge von bekanntem Titer[1]), worauf durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser die Lösung von der gewünschten Konzentration hergestellt wurde. Die Salzlösungen wurden durch vorsichtiges Neutralisieren der entsprechenden Säurelösungen mit Natronlauge und nachheriges Verdünnen bereitet.

Vor der Ausführung eines Versuches wurde das Widerstandsgefäss wiederholt mit der zu untersuchenden Lösung ausgespült, hierauf mit derselben gefüllt. Etwaige an der Gefässwandung oder an den Elektroden anhaftende Luftblasen wurden durch Klopfen an die Gefässwandung entfernt, worauf die Ebonitplatte (*e*) durch sanftes Stossen mit einem Glasstabe in eine zur Gefässwandung senkrechte Lage gebracht und der Ebonitpfropfen (*f*) aufgesetzt wurde. Nach dem Einsetzen des Widerstandsgefässes in den Eisenblock wartet man, bis die Temperatur im Innern des Eisenblockes sich vollkommen ausgeglichen hat, was leicht an der Konstanz der Widerstände bei Atmosphärendruck erkannt wird. Alsdann wurde der Druck von einer Atmosphäre stufenweise bis 260 Atmosphären gesteigert und die entsprechenden Wider-

[1]) Der Titer der Natronlauge war mit Oxalsäure eingestellt worden.

stände bestimmt; hernach wieder in gleichen Abständen vermindert und so die bei der Steigerung des Druckes gemachten Messungen wiederholt. Auf diese Weise hat man für jeden Druck zwei Messungen des Widerstandes. Nimmt man aus beiden das Mittel, so eliminiert man die den Zahlen etwa noch anhaftenden Fehler, die durch Temperaturschwankungen verursacht sind. In den meisten Fällen stimmten die Werte innerhalb der Versuchsfehler sehr gut. Bei jeder Widerstandsmessung wurden immer mehrere Einstellungen gemacht und aus ihnen das Mittel gezogen. Aus den so für jeden Druck erhaltenen zwei Zahlen ist wieder das Mittel genommen, und aus diesen die betreffenden Widerstände berechnet. In der folgenden Tabelle ist ein Beispiel eines Beobachtungssatzes gegeben. Hierbei bedeutet p den Druck in Atmosphären, t die Versuchstemperatur, V die Verdünnung, a und b die Mittel aus den Walzeneinstellungen, und zwar sind die Werte von a in aufsteigender, die von b in absteigender Reihenfolge gemessen. C ist das Mittel aus beiden, W der thatsächlich beobachtete Widerstand, W_1 derselbe nach Abzug des Widerstandes der Metallteile.

Buttersäure.

$V = 16$ $t = 16.2$

Im Rheostaten sind 230 Ohms eingeschaltet.

p	a	b	C	W	W_1
1	485·58	485·44	485·51	243·73	243·40
42	490·26	490·11	490·18	239·22	238·39
91	495·37	495·04	495·20	234·47	234·14
138	499·84	499·70	499·77	230·21	229·88
182	504·09	504·15	504·12	226·24	225·91
224	508·52	508·27	508·39	222·41	222·08
260	512·42	512·42	512·42	218·87	218·54

Im ganzen gelangten 20 verschiedene Substanzen zur Untersuchung, die Säuren immer in mehreren Verdünnungen, die Salze mit Ausnahme von Chlornatrium sämtlich nur in einer Verdünnung, nämlich als $^1/_{256}$-normal Lösungen. Einige sind bei 7 verschiedenen Drucken untersucht worden, andere nur bei 4; Salzsäure und die Salze nur bei drei verschiedenen Drucken. Dies rührt daher, dass bei den letzteren die Zunahmen verhältnismässig zu gering sind, um in kleineren Druckintervallen mit Erfolg gemessen werden zu können. Aus demselben Grunde sind bei sämtlichen letztgenannten Substanzen immer je zwei Parallelversuche gemacht worden, und aus ihnen das Mittel genommen. Die bei je zwei solchen korrespondierenden Versuchen erhaltenen Werte wichen nur wenig voneinander ab.

Aus den bei verschiedenen Drucken gemessenen Leitungswiderständen wurden bei den organischen Säuren die diesen Drucken zugehörigen molekularen Leitfähigkeiten berechnet. Die Werte für die molekulare Leitfähigkeit bei normalem Druck wurden durch Reduktion aus den Werten von 25° C. erhalten, welche ihrerseits durch Rückrechnung aus den Leitfähigkeitskonstanten erhalten wurden. Diese letzteren sind den Messungen W. Ostwalds[1]) entnommen. Zur Reduktion wurden die von S. Arrhenius[2]) beobachteten Temperaturkoëffizienten verwendet. Wo keine Bestimmungen vorlagen, wurde unter der Annahme, dass die Temperaturkoëffizienten der schwachen organischen Säuren nicht stark voneinander abweichen, ein Mittelwert aus den vorhandenen Bestimmungen verwendet. Für die übrigen Drucke berechnen sich die molekularen Leitfähigkeiten nach dem Schema:

$$\mu_p = \frac{\mu_1 W_p}{W_1},$$

worin W_p und W_1 die bei dem Drucke p und Atmosphärendruck beobachteten Widerstände, μ_p und μ_1 die zugehörigen Leitfähigkeiten bedeuten. Da innerhalb der Versuchstemperaturen 14 bis 18° C. kein merklicher Einfluss der Temperatur auf die Grösse der Änderung des Leitungswiderstandes durch Druck beobachtet werden konnte, sind der Einfachheit wegen alle Werte von μ für 18° C. berechnet.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt; es enthält

die erste Kolumne Namen und Formel der betreffenden Substanz,
die zweite die Verdünnung (V), d. h. die Anzahl Liter, in denen ein Grammäquivalent der Substanz gelöst ist,
die dritte die Versuchstemperaturen in Celsiusgraden,
die vierte die Drucke (p),
die fünfte die beobachteten Leitungswiderstände nach Abzug des Widerstandes der Metallteile (bei den Salzen ist auch die Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt),
die sechste die prozentische Abnahme des Leitungswiderstandes,
die siebente dieselben prozentischen Abnahmen nach Abzug der durch Volumverminderung der Lösung bedingten Korrektionen[3]),

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 174, 175, 191, 246, 282, 418—422.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 99—100.

[3]) Für *ClH* und die *NaCl*-Lösungen sind diese Korrektionen aus den Beobachtungen von Röntgen und Schneider berechnet, doch weichen sie nur in den $^1/_1$- und $^1/_4$-normalen Lösungen von den im früheren angeführten ab.

die achte die gewöhnlichen Logarithmen der molekularen Leitfähigkeiten ($\log \mu_{18}$)[1],
die neunte die molekularen Leitfähigkeiten μ_{18}.

Substanz	V	t	p	W	q	q_1	$\log_{10} \mu_{18}$	μ_{18}
1. *HCOOH* *Ameisensäure*	4	14	1	30·307	—	—	0·98678	9·70
			42	29·931	1·24%	1·05%	0·99220	9·82
			91	29·521	2·59	2·17	0·99821	9·96
			138	29·153	3·81	3·18	1·00364	10·08
			182	28·788	5·02	4·18	1·00911	10·21
			224	28·506	5·95	4.92	1·01338	10·31
			260	28·195	6·98	5·78	1·01819	10·43
	16	15·4	1	63·736			1·28148	19·12
			42	62·862	1·37%	1·18%	1·28748	19·38
			91	62·028	2·68	2·26	1·29328	19·65
			138	61·210	3·96	3·33	1·29905	19·91
			182	60·383	5·26	4·42	1·30495	20·18
			224	59·620	6·46	5·43	1·31048	20·44
			260	58·909	7·57	6·37	1·31569	20·69
	256	16·2	1	301·30			1·84552	70·07
			42	297·26	1·34%	1·15%	1·85138	71·02
			91	292·75	2·84	2·42	1·85802	72·11
			138	288·84	4·14	3·51	1·86386	73·09
			182	285·03	5·40	4·56	1·86963	74·07
			224	281·16	6·69	5·66	1·87557	75·09
			260	278·01	7·73	7·57	1·88046	75·94
2 CH_3CO_2H *Essigsäure*	1	14	1	62·386			0·13899	1·38
			42	61·558	1·28	1·09	0·14458	1·39
			91	60·638	2·80	2·38	0·15133	1·42
			138	59·692	4·32	3·69	0·15816	1·44
			182	58·817	5·72	4·88	0·16458	1·46
			224	57·908	7·18	6·15	0·17134	1·48
			260	57·184	8·34	7·14	0·17861	1·50
	4	13·6	1	120·11			0·43910	2·75
			42	118·35	1·47	1·28	0·44551	2·79
			91	116·28	3·19	2·77	0·45317	2·84
			138	114·53	4·65	4·02	0·45876	2·88
			182	112·70	6·17	5·33	0·46676	2·93
			224	110·80	7·68	6·65	0·47383	2·98
			260	109·20	9·08	7·88	0·48046	3·02
	16	14·4	1	224·35			0·73826	5·47
			42	220·73	1·61	1·42	0·74535	5·56
			91	216·78	3.37	2·95	0·75319	5·66
			138	213·34	4·91	4·28	0·76014	5·76
			182	209·96	6·41	5·57	0·76707	5·85
			224	206·94	7·76	6·73	0·77337	5·93
			260	204·03	9·06	7·86	0·77952	6·02

[1]) Ich führe die Logarithmen der molekularen Leitfähigkeit an, da diese zu den weiteren Rechnungen verwendet wurden.

Substanz	V	t	p	W	q	q_1	$\log_{10}\mu_{18}$	μ_{18}
CH_3CO_2H *Essigsäure*	64	14·4	1	443·73			1·03563	10·86
			42	436·94	1·53	1·34	1·04233	11·02
			91	429·26	3·26	2·84	1·05003	11·22
			138	422·89	4·70	4·07	1·05652	11·39
			182	416·41	6·16	5·32	1·06232	11·57
			224	410·38	7·52	6·49	1·06956	11·74
			260	405·08	8·71	7·51	1·07521	11·89
	256	14·2	1	977·37			1·32927	21·34
			42	970·67	1·53	1·34	1·33597	21·68
			91	963·69	3·13	2·71	1·34306	22·03
			138	957.17	4·55	3·92	1·34950	22·36
			182	950·94	5·91	5·07	1·35569	22·68
			224	944·67	7·25	6·22	1·36198	23·01
			260	939·22	8·41	7·21	1·36743	23·31
3. $C_2H_5(CO_2H)$ *Propionsäure*	1	18	1	77·526			0·07174	1·18
			91	74·812	3·50	3·08	0·08722	1·22
			182	72·217	6·85	6·22	0·10255	1·27
			260	69·956	9·76	8·56	0·11636	1·31
	16	18	1	238·86			0·67143	4·69
			91	230·78	3·38	2·96	0·68637	4·86
			182	222·78	6·73	5·89	0·70169	5·03
			260	216·38	9·41	8·21	0·71435	5·18
	256	18	1	967·35			1·26394	18·36
			91	934·86	3·36	2·94	1·27877	19·00
			182	904·21	6·53	5·69	1·29325	19·64
			260	876·89	9·35	8·15	1·30657	20·26
4. $C_3H_7(CO_2)H$ *Buttersäure*	1	16·2	1	81·464			0·09383	1·24
			42	79·866	1·96	1·77	0·10243	1·26
			91	78·215	3·99	3·57	0·11150	1·29
			138	76·695	5·85	5·22	0·12002	1·32
			182	75·687	7·09	6·25	0·12577	1·34
			224	74·572	8·46	7·43	0·13222	1·36
			260	73·165	10·19	8·99	0·14049	1·38
	4	16·2	1	124·37			0·39402	2·48
			42	122·65	1·38	1·19	0·40007	2·51
			91	120·11	3·43	3·01	0·40916	2·57
			138	117·98	5·14	4·50	0·41693	2·61
			182	116·02	6·71	5·88	0·42421	2·66
			224	114·36	8·05	7·02	0·43046	2·69
			260	112·38	9·64	8·44	0·43805	2·74
	16	16·2	1	243·40			0·69339	4·94
			42	238·89	1·85	1·66	0·70151	5·03
			91	234·14	3·80	3·38	0·71023	5·13
			138	229·88	5·55	4·92	0·71821	5·23
			182	225·91	7·19	6·35	0·72577	5·32
			224	222·08	8·76	7·73	0·73320	5·42
			260	218·54	10·22	9·02	0·74027	5·50
	64	15·9	1	462·58			0·99106	9.80
			42	454·70	1·77	1·58	0·99884	9·97
			91	445·64	3·73	3·31	1·00759	10·18

Substanz	V	t	p	W	q	q_1	$\log_{10}\mu_{18}$	μ_{18}
$C_3H_7(CO_2)H$ *Buttersäure*			138	437·77	5·44	4·81	1·01533	10.36
			182	430·76	6·95	6·11	1·02235	10·53
			224	423·83	8·45	7·42	1·02940	10·70
			260	417·75	9·76	8·52	1·03568	10·86
	256	15·3	1	1070·5			1·28541	19·30
			42	1049·1	2·00	1·81	1·29418	19·69
			91	1029·4	3·84	3·42	1·30242	20·06
			138	1012·2	5·44	4·81	1·30973	20·41
			182	994·5	7·10	6·26	1·31739	20·77
			224	978·9	8·56	7·53	1·32426	21·10
			260	965·2	9·84	8·64	1·33038	21·40
5. $(CH_3)_2(CH(CO_2H$ *Isobuttersäure*	1	18	1	79·806			0·08152	1·21
			91	76·794	3·77	3·35	0·09823	1·26
			182	73·970	7·31	6·47	0·11450	1·30
			260	71·687	10·17	8·97	0·12812	1·34
	4	18	1	177·14			0·38171	2·41
			91	170·88	3·70	3·28	0·39810	2·50
			182	164·71	7·02	6·18	0·41331	2·59
			260	159·59	9·91	8·71	0·42702	2·67
	16	18	1	224·18			0·68112	4·80
			91	215·81	3·73	3·31	0·69765	4·99
			182	207·95	7·24	6·40	0·71376	5·17
			260	201·42	10·19	8·99	0·72762	5·34
	64	18	1	451·47			0·97884	9·52
			91	435·44	3·55	3·13	0·99454	9·87
			182	418·88	7·22	6·38	1 01138	10·27
			260	406·88	9·88	8·68	1·02400	10·51
	256	18	1	847·29			1·27328	18·76
			91	818·34	3·42	3·00	1·28838	19·43
			182	790·68	6·68	5·84	1·30331	20·11
			260	768·66	9·28	8·08	1·31558	20·68
6. $C_2H_4(OH(CO_2H$ *Milchsäure*	4	17	1	26·272			0·87146	7·44
			42	25·811	1·78	1·59	0·87914	7·57
			91	25·285	3·76	3·34	0·88809	7·73
			138	24·826	5·50	4·77	0·89604	7·87
			182	24·408	7·09	6·25	0·90342	8·01
			224	24·015	8·59	7·56	0·91047	8·14
			260	23·652	9·97	8·77	0·91708	8·26
	64	16·6	1	113·71			1·45824	28·12
			42	112·00	1·50	1·31	1·46482	29·16
			91	110·01	3·25	2·83	1·47261	29·69
			138	108·15	4·89	4·26	1·48001	30·20
			182	106·52	6·32	5·48	1·48661	30·66
			224	104·98	7·68	6·65	1·49293	31·11
			260	103·44	9·03	7·83	1·49935	31·57
	1024	14·6	1	834·56			1·99963	99·89
			42	822·86	1·40	1·21	2·00566	101·31
			91	810·50	2·88	2·46	2·01224	102·86
			138	799·63	4·19	3·56	2·01810	104·26

Substanz	V	t	p	W	q	q_1	$\log_{10}\mu_{18}$	μ_{18}
			182	789·35	5·42	4·58	2·02372	105·61
			224	779·32	6·62	5·59	2·02927	106·97
			260	769·92	7·75	6·55	2·03454	108·28
7. $(CH_2)_2(CO_2H)_2$ *Bernsteinsäure*	2	16·2	1	61·381			0·55932	3·63
			42	60·422	1·56	1·37	0·56615	3·68
			91	59·325	3·35	2·93	0·57411	3·75
			138	58·326	4·98	4·35	0·58149	3·81
			182	57·544	6·25	5·41	0·58735	3·87
			224	56·562	7·85	6·82	0·59482	3·93
			260	55·754	9·17	7·97	0·60107	3·99
	16	18·6	1	153·67			1·00630	10·15
			42	151·33	1·52	1·33	1·01296	10·30
			91	148·56	3·32	2·90	1·02099	10·50
			138	146·24	4·83	4·20	1·02782	10·66
			182	143·76	6·45	5·61	1·03525	10·85
			224	141·51	7·91	6·88	1·04210	11·02
			260	139·64	9·13	7·93	1·04788	11·15
	256	16·6	1	719·42			1·58714	38·68
			42	710·35	1·29	1·10	1·59289	39·16
			91	697·97	3·03	2·61	1·60049	39·85
			138	686·69	4·60	3·97	1·60757	40·51
			182	675·50	6·15	5·31	1·61471	41·18
			224	665·53	7·54	6·51	1·62117	41·80
			260	656·57	8·78	7·58	1·62706	42·37
8. $C_2H_3OH(CO_2H)_2$ *Äpfelsäure*	4	18	1	32·138			1·09387	12·41
			91	31·021	3·48	3·06	1·10924	12·86
			182	30·073	6·42	5·59	1·12272	13·27
			260	29·341	8·70	7·50	1·13342	13·60
	64	18	1	139·64			1·67007	46·78
			91	135·44	3·01	2·59	1·68333	48·23
			182	131·44	5·87	5·03	1·69635	49·70
			260	128·01	8·33	7·13	1·70784	51·03
	256	18	1	303·46			1·93682	86·46
			91	294·46	2·86	2·44	1·94942	89·01
			182	286·08	5·63	4·79	1·96196	91·61
			260	279·15	7·91	6·71	1·97261	93·89
9. $C_6H_5CO_2H$ *Benzoësäure*	128	17	1	334·43			1·42682	26·72
			42	329·62	1·44	1·25	1·43312	27·11
			91	323·91	3·15	2·73	1·44071	27·58
			138	318·92	4·64	4·01	1·44745	28·01
			182	314.05	6·10	5·26	1·45413	28·45
			224	309·40	7·48	6·45	1·46061	28·88
			260	305·53	8·64	7·44	1·46608	29·25
	512	17·2	1	678·19			1·70885	51·15
			42	668·20	1·47	1·28	1·71629	51·92
			91	657·72	3·02	2·60	1·72216	52·72
			138	648·38	4·40	3·87	1·72837	53·50
			182	638·94	5·79	4·95	1·73474	54·29
			224	630·34	7·06	6·03	1·74062	55·03
			260	622·68	8·28	7·08	1·74635	55·76

Substanz	V	t	p	W	q	q_1		
10. ClH *Salzsäure*	1	18	1	0·27817				
			138	0·27355	1·62	1·01		
			260	0·27036	2·77	1·60		
	4	18	1	0·9141				
			138	0·8983	1·73	1·10		
			260	0·8846	3·23	2·04		
	16	18	1	3·4054				
			138	3·3278	2·28	1·65		
			260	3·2688	4·01	2·81		
	64	18	1	13·281				
			138	13·023	1·94	1·31		
			260	12·829	3·40	2·20		
	256	18	1	52·016				
			138	51·082	1·79	1·16		
			260	50·361	3·18	1·98		
	1024	18	1	200·38				
			138	197·14	1·61	0·98		
			260	194·41	2·98	1·78		
11. $ClNa$ *Chlornatrium*	4	18	1	3·6978				
			138	3·6313	1·80	1·18		
			260	3·5869	3·00	1·83		
	64	18	1	32·015				
			138	31·556	1·44	0·81		
			260	31·195	2·56	1·36		
	256	18	1	188·29				
			138	186·03	1·23	0·60		
			260	183·74	2·44	1·24		
12. HCO_2Na *Ameisensaures Natrium*	256	18	1	205·25				
			138	202·68	1·28	0·65		
			260	199·34	2·82	1·62		
13. CH_3CO_2Na *Essigsaures Natrium*	256	18	1	264·15				
			138	260·57	1·35	0·72		
			260	257·53	2·50	1·30		
14. $C_2H_5CO_2Na$ *Propionsaures Natrium*	256	18	1	288·40				
			138	284·67	1·29	0·63		
			260	281·39	2·43	1·23		
15. $(C_3H_7)CO_2Na$ *Buttersaures Natrium*	256	18	1	340·68				
			138	335·90	1·40	0·77		
			260	316·48	2·70	1·50		
16. $(CH_3)_2CHCO_2Na$ *Isobuttersaures Natrium*	256	18	1	282·26				
			138	278·63	1·29	0·66		
			260	275·28	2·47	1·27		
17. $C_2H_4(OH)CO_2Na$ *Milchsaures Natrium*	256	18	1	278·98				
			138	275·10	1·39	0·76		
			260	271·79	2·58	1·38		
18. $(CH_2)_2(CO_2Na)_2$ *Bernsteinsaures Natrium*	256	18	1	223·57				
			138	220·38	1·43	0·80		
			260	217·55	2·69	1·49		

Substanz	V	t	p	W	q	q_1		
19. $C_2H_3OH(CO_2Na)_2$	256	18	1	228·68				
			138	224·06	2·02	1·35		
			260	219·26	4·12	2·92		
20. $C_6H_5CO_2Na$ *Benzoësaures Natrium*	256	18	1	282·19				
			138	277·81	1·55	0·92		
			260	273·58	3·04	1·84		

Bei sämtlichen untersuchten Lösungen nimmt der Leitungswiderstand mit der Druckerhöhung ab und zwar nahezu proportional der Drucksteigerung.

Im folgenden sind die Abweichungen verzeichnet, wie sie sich als Mittel aus sämtlichen Versuchen berechnen.

p	
42	1·0697
91	1·0489
138	1·0232
182	1·0088
224	0·9939
260	1·0000

Dieselben sind auf die Änderung bei einer Drucksteigerung auf 260 Atm. gleich 1 bezogen, und wurden durch Division der beobachteten Widerstandsänderungen durch die entsprechenden Drucke erhalten. Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit mit wachsendem Druck etwas verlangsamt zu. Die grösste Änderung ihres Leitungswiderstandes zeigen die Buttersäure und Isobuttersäure, diesen am nächsten kommen die Propionsäure und Bernsteinsäure, hierauf Milchsäure, Essigsäure, Äpfelsäure und Benzoësäure. Geringer ist die Änderung bei der Ameisensäure. Die kleinsten Änderungen zeigen Salzsäure und die Salzlösungen. Bei den letzteren ist die Änderung nahezu gleich. Ausnahme hiervon macht das apfelsaure Natrium, bei dem die betreffenden Werte etwas zu gross erscheinen.

Der Einfluss der Verdünnung tritt bei den organischen Säuren eigentlich weniger charakteristisch hervor. Bei den Lösungen der Buttersäure und Isobuttersäure ist fast gar kein Einfluss der Verdünnung auf die Grösse der (prozentischen) Änderung des Leitungswiderstandes bemerklich, bei den übrigen untersuchten organischen Säuren nimmt die Änderung mit wachsender Verdünnung ab. Etwas grösser wird die Abnahme bei der Milchsäure, doch liegen hier die untersuchten Verdünnungen weiter auseinander. Eine Ausnahme von

diesem Verhalten macht die Ameisensäure, bei welcher mit steigender Verdünnung die Änderung des Leitungswiderstandes grösser wird.

Beachtet man, dass die Kompressibilität des Wassers in allen bis jetzt bekannten Fällen durch Zusatz löslicher Substanzen verkleinert wird, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Lösung ist, so müsste, falls dies bei den untersuchten organischen Säuren in demselben oder vielleicht noch grösserem Masse der Fall ist, wie bei den anorganischen Säuren, dies die Resultate in der Weise beeinflussen, dass mit wachsender Verdünnung auch die Änderungen des Leitungsvermögens mit dem Druck grösser werden. Dies trifft nur bei der Ameisensäure zu, während die übrigen acht untersuchten organischen Säuren ein davon abweichendes Verhalten zeigen. Mithin scheint bei diesen Säuren die Kompressibilität innerhalb der untersuchten Verdünnung sich nicht merklich zu ändern.

Ein eigentümliches Verhalten zeigen die Zahlen für die prozentische Abnahme des Leitungswiderstandes bei der Salzsäure. Die Werte steigen anfangs mit wachsender Verdünnung etwas an, um bei $V = 16$ ein Maximum zu erreichen, worauf sie wieder bis zu $V = 1024$ etwas abnehmen. Beim Chlornatrium nehmen die Zahlen etwas ab. Die Werte schliessen sich gut an die von Fink[1]) bei konzentrierteren Lösungen beobachteten an, doch sind die für konzentriertere Salzsäurelösungen, sowie für $^1/_4$-normal Chlornatrium angeführten Werte infolge der geringen Widerstände, die hier zur Messung gelangten, etwas unsicher.

Ein Einfluss der Temperatur ist innerhalb der verschiedenen Versuchstemperaturen, also zwischen 14° und 18°, nicht erkennbar. Bei niedrigeren Temperaturen scheint die Änderung des Leitungswiderstandes grösser zu werden. Bei einem bei 0° ausgeführten Versuche mit einer normalen Essigsäurelösung betrug die prozentische Änderung des Leitungswiderstandes bei einer Druckerhöhung um 260 Atm. 9·77 %, war also entschieden grösser als die bei 14° beobachtete (8·34—9·08 %). Leider blieb dieser Versuch ohne weitere Bestätigung, da der verwendete Kitt bei dieser niedrigen Temperatur zu spröde wurde, um den Verschluss während der Dauer eines Versuchs dicht zu halten.

Betrachtet man die Änderung des Leitungswiderstandes, die eine Drucksteigerung von einer auf 260 Atm. bei den verschiedenen untersuchten Lösungen bewirkt, so tritt der grosse Unterschied der wenig dissociierten Elektrolyte von den stark dissociierten hervor. Während bei den organischen Säuren die Änderung des Leitungsvermögens

[1]) Wied. Ann. **26**, 505—509.

zwischen 6—9 % liegt, beträgt sie bei der Salzsäure und den Salzlösungen gegen 2 %. Es scheint also, dass die Drucksteigerung bei den wenig dissociierten organischen Säuren eine bedeutend grössere Einwirkung auf den Zustand des Körpers in Lösung hat, als bei der Salzsäure und den Salzlösungen.

Eine Verminderung des Leitungswiderstandes kann entweder durch Änderung der Beweglichkeit, beziehungsweise der Reibung der einzelnen Ionen oder durch Vermehrung der im Ionenzustande befindlichen Moleküle entstehen. Da die Salzsäure und die Salze in dieser Verdünnung ($\frac{1}{2}\frac{1}{5\,6}$-normale Lösungen) so gut wie vollständig dissociiert sind, ist eine weitere Ionenbildung ausgeschlossen. Die Änderung der Leitfähigkeit kann also nur durch Änderung der Beweglichkeit der Ionen entstehen. Die bei diesen Substanzen unter q_1 angeführten Werte stellen somit die prozentische Zunahme des Grenzwertes der Leitfähigkeit dar. Diese Werte sind nun bei allen verdünnten Salzlösungen ($\frac{1}{2}\frac{1}{5\,6}$-normal) mit Ausnahme des äpfelsauren Natriums annähernd gleich gross, sie schwanken zwischen 1·23—1·98 % bei einer Drucksteigerung von 260 Atm. Nach den übereinstimmenden Beobachtungen von Röntgen[1]), Warburg und Sachse[2]), sowie Cohen[3]), nimmt auch die Fluidität des Wassers bei Druckerhöhung zu. Da man nun die innere Reibung so stark verdünnter Lösungen zweifellos gleich der des Wassers setzen kann, so darf man aus der annähernden Gleichheit der Druckkoëffizienten der Leitfähigkeit bei den stark verdünnten untersuchten Salzlösungen den Schluss ziehen, dass eine gleiche Änderung der inneren Reibung annähernd den gleichen Einfluss auf die Reibung der einzelnen Ionen der untersuchten Salzlösungen ausübt.

Die Frage, ob dieser Einfluss des Druckes bei allen untersuchten Salzlösungen gleich gross oder nur annähernd gleich ist, lässt sich aus den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden, da die Versuchsfehler zu gross sind.

Im vorliegenden Falle stimmt auch der Druckkoëffizient der inneren Reibung mit dem der Leitfähigkeit gut überein. Nach Cohen ist nämlich die Abnahme der inneren Reibung des Wassers bei einer Drucksteigerung von 260 Atm. bei 18° 1·1—1·2 %. Die Beobachtungen von Röntgen, sowie die von Warburg und Sachse lassen sich schwerer zu einem Vergleich herbeiziehen, da sie bei niedrigeren Drucken gemacht wurden.

[1]) Wied. Ann. **22**, 510. 1884.
[2]) Wied. Ann. **22**, 518.
[3]) Wied. Ann. **45**, 666.

Aus den beobachteten Abnahmen der Leitungswiderstände bei den verschiedenen Drucken lassen sich auch die diesen Drucken entsprechenden Werte von μ_∞ finden[1]), wenn man die Werte von μ_∞ bei normalem Druck kennt. Die Werte für μ_∞ der Salze bei normalem Druck ergeben sich aus den entsprechenden Werten der Säuren mit demselben negativen Ion, und wurden aus den von Ostwald für 25° berechneten, durch Reduktion auf 18° erhalten. Bei der Reduktion bediente ich mich der von S. Arrhenius gemessenen Temperaturkoëffizienten[2]).

Für *ClNa* wurde bei 18° und normalem Druck $\mu_\infty = 103$, für *ClH* $\mu_\infty = 350$ angenommen. Aus den auf diese Weise für 18° erhaltenen Grenzwerten der molekularen Leitfähigkeit der Salze der organischen Säuren, sowie der Salzsäure und des Chlornatriums bei den Drucken von 1, 138 und 260 Atmosphären wurden die Grenzwerte der Leitfähigkeit der organischen Säuren für dieselben Drucke in der von Ostwald angegebenen Weise berechnet. Für die übrigen Drucke wurden daraus die Maximalwerte der Leitfähigkeit nach der Formel

$$\mu_{p\infty} = \mu_{1\infty}(1 + \alpha p)$$

berechnet, in welcher $\mu_{p\infty}$ und $\mu_{1\infty}$ die Leitfähigkeiten beim Drucke p und Atmosphärendruck bezeichnen. Für α wurde das Mittel aus den beiden Werten verwendet, welche sich aus den Zunahmen bei 138 und 260 Atm. berechnen[3]).

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit der untersuchten organischen Säuren angeführt. Die erste Kolumne bringt den Druck (p), die zweite die Werte für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (μ_∞). q und q_1 bedeuten, wie früher, die prozentische Änderung. Dieselbe ist nur für 260 Atm. berechnet, da sie der Rechnung nach streng proportional dem Drucke ist.

Die prozentische Änderung des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung ist bei allen in umstehender Tabelle angeführten Säuren fast gleich gross. Die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist um so viel grösser, als die des Säureions, dass die geringen Differenzen, welche bei

[1]) Um die Resultate möglichst von zufälligen Fehlern zu befreien, wurde bei Salzsäure das Mittel aus den für $v = 64$, 256 und 1024 beobachteten Widerständen in Rechnung gezogen; bei Chlornatrium aus $v = 64$ und $v = 256$.

[2]) Wo direkte Bestimmungen fehlten, wurde ein Mittelwert verwendet, wie dies bei der Berechnung der μ_{18} der organischen Säuren näher angegeben ist.

[3]) Die Abweichungen von der Proportionalität sind so gering, dass sie bei den geringen Zunahmen, um welche es sich hier handelt, ganz bedeutungslos werden und deshalb nicht berücksichtigt wurden.

den Salzen noch hervortreten, in dieser Berechnung vollkommen verschwinden.

Vergleicht man die berechneten prozentischen Änderungen der Maximalwerte der Leitfähigkeit mit den beobachteten Änderungen des Leitungswiderstandes derselben Säuren, so ist sofort ersichtlich, dass die beobachteten Abnahmen des Leitungswiderstandes bei Druckerhöhung nicht nur durch die vermehrte Beweglichkeit der Ionen verursacht sein kann. Bei allen untersuchten organischen Säuren scheint eine Druckerhöhung auch eine Zunahme des Dissociationsgrades zu bewirken.

p	μ_∞	q	q_1	p	μ_∞	q	q_1
	HCOOH.				$(C_2H_4OH)COOH$		
1	336·44			1	320·33		
42	338·27			42	322·08		
91	340·41			91	324·12		
138	342·46			138	326·07		
182	344.38			182	327·90		
224	346·21			224	329·65		
260	347·78	3·37	2·17	260	331·15	3·38	2·18
	$CH_3COOH.$				$(CH_2)_2COOH_2.$		
1	325·70			1	318·54		
42	327·48			42	320·31		
91	329·55			91	322·38		
138	331·54			138	324·36		
182	333·41			182	526·22		
224	335·19			224	327·99		
260	336·71	3·38	2·18	260	329·51	3·44	2·24
	$C_2H_5COOH.$				$C_2H_3(COOH)_2OH.$		
1	321·83			1	318·54		
91	325·55			91	322·70		
182	329·26			182	326·86		
260	332·45	3·38	2·18	260	330·42	3·73	2·53
	$C_3H_7COOH.$				$C_6H_5COOH.$		
1	319·54			1	318·54		
42	321·31			42	320·32		
91	323·38			91	322·41		
138	325·37			138	324·40		
182	327·23			182	326·27		
224	329·00			224	328·06		
260	330·52	3·44	2·24	260	329·59	3·47	2·27
	$(CH_3)_2CHCOOH.$						
1	318·54						
91	322·30						
182	326·06						
260	329·29	3·37	2·17				

Da alle Körper unter dem Einflusse einer Drucksteigerung das Bestreben zeigen, in den Zustand überzugehen, in dem sie das kleinste Volumen einzunehmen vermögen, so kann die Zunahme des Dissociationsgrades mit dem Druck kaum auf andere Weise gedeutet werden, als dass die Moleküle der untersuchten organischen Säuren im elektrolytisch dissociierten Zustande einen kleineren Raum einnehmen, als im nicht dissociierten. Eine wenn auch nur qualitative Bestätigung erhält dieses Resultat durch die Volumenkontraktion, die man beim Verdünnen der wässerigen Lösung einer schwach dissociierten organischen Säure beobachtet.

Mit Hilfe einer aus der Thermodynamik abgeleiteten Gleichung kann man auch die Grösse dieser Volumverminderung bestimmen. Bezeichnen wir mit

$$K = \frac{\mu^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu) v}$$

die Dissociationskonstante, deren Gültigkeit für die organischen Säuren durch die grundlegenden Versuche W. Ostwalds zur Genüge bewiesen ist, so lautet die Gleichung[1]):

$$\frac{1000 R T d \log K}{dp} = \Delta v.$$

Der Wert der Gaskonstanten R wurde zu 0·08187 Literatmosphären angenommen, T bedeutet, wie üblich, die Temperatur in absoluter Zählung, dp die Drucksteigerung und Δv die durch Dissociation eines Grammäquivalents der betreffenden Säure bedingte Volumänderung, um diese letztere in ccm zu erhalten, ist noch der Faktor 1000 hinzugefügt. Da der Einfluss der Temperatur innerhalb der verwendeten Versuchstemperaturen (14—18°) keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Änderung der Leitfähigkeit mit dem Druck ausübt, wurde der Einfachheit wegen die Rechnung mit $T = 273 + 18$ durchgeführt, da sämtliche, auf die Bestimmung des μ_∞ hinzielenden Versuche bei 18° ausgeführt worden sind. Die Werte von μ und μ_∞ wurden, wie schon früher hervorgehoben, ohne Rücksicht auf die Kompressibilität berechnet. Da der den Zahlen hierdurch anhaftende Fehler sowohl bei μ wie μ_∞ nahezu der gleiche ist, hebt er sich, wie ohne weiteres ersichtlich, bei der Berechnung der Konstanten heraus.

---

[1]) Vergl. M. Planck, Wied. Ann. **32**, 494.

In der folgenden Tabelle sind für die untersuchten organischen Säuren die gewöhnlichen Logarithmen der Dissociationskonstanten angeführt, wie sie sich aus den den einzelnen Drucken zugehörigen Werten von μ und μ_∞ berechnen, dieselben sind sämtlich mit 10^5 multipliziert. Die einzelnen senkrechten Reihen entsprechen je einer Versuchsreihe, dieselben sind nach der Verdünnung (v) geordnet. Ausserdem ist unter jeder Reihe die Temperatur angeführt, bei welcher die Leitfähigkeit gemessen worden ist. Zur Berechnung des Δv wurde das Mittel aus den für denselben Druck in verschiedenen Verdünnungen erhaltenen Werten von $\log K$ genommen. Da die Berechnung mit gewöhnlichen Logarithmen durchgeführt war, musste das Endresultat noch mit dem Faktor $\log 10$ multipliziert werden.

Ameisensäure.

p	$v = 4$	$v = 16$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	1·33039	1·33043	1·33041	1·33041	
42	1·33664	1·33794	1·33835	1·33764	9·44
91	1·34326	1·34426	1·34718	1·34490	8·73
138	1·34898	1·35077	1·35452	1·35142	8·35
182	1·35516	1·35793	1·36211	1·35840	8·47
224	1·35915	1·36458	1·37040	1·36471	8·40
260	1·37494	1·37189	1·37707	1·37110	8·59
	$t = 14°$	$t = 15·4°$	$t = 16·2°$	Mittel = 8·66 ccm	

Essigsäure.

p	$v = 1$	$v = 4$	$v = 16$	$v = 64$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	0·25418	0·25419	0·25416	0·25417	0·25410	0·25416	
42	0·26064	0·26231	0·26365	0·26298	0·26308	0·26253	10·93
91	0·26869	0·27220	0·27394	0·27308	0·27209	0·27200	10·75
138	0·27714	0·28018	0·28271	0·28098	0·28008	0·28021	10·36
182	0·28511	0·28933	0·29175	0·28966	0·28778	0·28873	10·42
224	0·29402	0·29890	0·29979	0·29785	0·29603	0·29732	10·57
260	0·30106	0·30826	0·30325	0·30535	0·30317	0·30522	10·77
	$t = 14°$	$t = 13·6$	$t = 14·4°$	$t = 14·4°$	$t = 14·2°$	Mittel = 10·63 ccm	

Propionsäure.

p	$v = 1$	$v = 16$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	0·12982	0·12986	0·12989	0·12986	
91	0·15084	0·14992	0·15019	0·15032	12·33
182	0·17143	0·17060	0·16989	0·17064	12·29
260	0·19099	0·18795	0·18876	0·18927	12·54
	$t = 18°$	$t = 18°$	$t = 18°$	Mittel = 12·39 ccm	

Buttersäure.

p	$v = 1$	$v = 4$	$v = 16$	$v = 64$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	0·18029	0·18031	0·18037	0·18041	0·18048	0·18037	
42	0·19273	0·18764	0·19164	0·19134	0·19372	0·19141	14·42
91	0·20531	0·20031	0·20386	0·20344	0·20499	0·20359	13·99
138	0·21705	0·21054	0·21468	0·21378	0·21460	0·21413	13·34
182	0·22362	0·22029	0·22484	0·22302	0·22532	0·22342	12·98
224	0·23184	0·22805	0·23508	0·23300	0·23467	0·23253	12·77
260	0·24440	0·23926	0·24521	0·24129	0·24319	0·24267	13·14
	$t = 16·2°$	$t = 16·2°$	$t = 16·2°$	$t = 15·9°$	$t = 15·3°$	Mittel = 13·44 ccm	

Isobuttersäure.

1	0·15836	0·15833	0·15838	0·15834	0·15835	0·15835	
91	0·18164	0·18102	0·18144	0·17989	0·17900	0·18060	13·41
182	0·20414	0·20143	0·20375	0·20388	0·19943	0·20253	13·32
224	0·22286	0·22035	0·22307	0·22075	0·21593	0·22059	13·13
	$t = 18°$	$t = 18°$	$t = 18°$	$t = 18°$	$t = 18°$	Mittel = 13·28 ccm	

Milchsäure.

p	$v = 4$	$v = 64$	$v = 1024$	Mittel	$-\Delta v$
1	1·13986	1·13989	1·13987	1·13987	
42	1·15063	1·14875	1·14912	1·14950	12·58
91	1·16320	1·15935	1·15857	1·16037	12·36
138	1·17401	1·16943	1·16661	1·17002	11·98
182	1·18404	1·17819	1·17448	1·17890	11·76
224	1·19364	1·18663	1·18251	1·18759	11·68
260	1·20298	1·19599	1·19071	1·19656	11·96
	$t = 17°$	$t = 16·6°$	$t = 14·6°$	Mittel = 12·05 ccm	

Bernsteinsäure.

p	$v = 2$	$v = 16$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	0·81625	0·81621	0·81589	0·81612	
42	0·82515	0·82486	0·82295	0·82432	10·71
91	0·83553	0·83556	0·83330	0·83478	11·25
138	0·84502	0·84398	0·84278	0·84393	11·05
182	0·85183	0·85405	0·85276	0·85288	11·08
224	0·86212	0·86320	0·86151	0·86230	11·31
260	0·87066	0·87223	0·86992	0·87094	11·57
	$t = 16·2°$	$t = 18·6°$	$t = 16·6°$	Mittel = 11·16 ccm	

Äpfelsäure.

p	$v = 4$	$v = 64$	$v = 256$	Mittel	$-\Delta v$
1	1·59661	1·59660	1·59659	1·59660	
91	1·61648	1·61319	1·61316	1·61428	10·66
182	1·63265	1·62943	1·62979	1·63062	10·02
260	1·64489	1·64422	1·64403	1·64438	10·08
	$t = 18°$	$t = 18°$	$t = 18°$	Mittel = 10·28 ccm	

Benzoësäure.

p	$v = 128$	$v = 512$	Mittel	$-\Delta v$
1	0·77814	0·77811	0·77812	
42	0·78626	0·78694	0·78660	11·07
91	0·79623	0·79577	0·79600	10·53
138	0·80475	0·80358	0·80416	10·35
182	0·81352	0·81209	0·81480	11·05
224	0·82212	0·81981	0·82096	10·49
260	0·82935	0·82796	0·82850	10·63
	$t = 17°$	$t = 72·2°$	Mittel = 10·68 ccm	

Vergleicht man die demselben Druck, aber verschiedenen Verdünnungen zugehörigen Log. der Konstanten, so sieht man, dass der Einfluss der Verdünnung bei denselben noch bedeutend weniger hervortritt, als bei den Widerstandsmessungen selbst. Im allgemeinen zeigten die besser leitenden Säuren eine grössere Abhängigkeit von der Verdünnung, und zwar in der Weise, dass diese Säuren mit Ausnahme von Ameisensäure in grösserer Verdünnung durch Drucksteigerung eine geringere Zunahme der Leitfähigkeit aufwiesen. Gerade bei diesen Säuren wird nun durch das verlangsamte Anwachsen des Faktors $(\mu_\infty - \mu)$ in verdünnten Lösungen dieser Unterschied der Verdünnung bei der Berechnung der Konstante zum grössten Teil aufgehoben. Dieses Verhalten bestätigt wieder die strenge Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für die organischen Säuren.

Die Werte von Δv sind für alle untersuchten organischen Säuren von derselben Grössenordnung. Sie stellen die Volumverminderung dar, die ein Grammäquivalent der betreffenden Säure in Lösung, dessen Volum ein Liter ist, beim Übergang aus dem nicht dissociierten in den Ionenzustand erleidet.

Annähernd gleich grosse Werte erhält man, wenn man dv aus den Volumänderungen berechnet, die den Neutralisationsvorgang begleiten. Nach der von S. Arrhenius gegebenen Darstellung des Neutralisationsvorganges lässt sich derselbe auf folgendes Schema zurückführen[1]):

1. Die gelöste Säure wird vollkommen dissociiert.
2. Ebenso wird die gelöste Basis vollkommen dissociiert.
3. Durch Zusammentreten der H- und OH-Ionen entsteht vollkommen nicht dissociiertes Wasser.
4. Ein Teil des gebildeten vollkommen dissociierten Salzes geht in nicht dissociierten Zustand über.

[1]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 107—108. 1889.

Die bei der Neutralisation eintretende Volumveränderung ist die Summe der Volumveränderung, die durch jeden einzelnen der angeführten vier Vorgänge hervorgerufen wird.

Bezeichnen wir mit V_1, V_2, V_3 und V_4 die Volumveränderungen, die ein Grammäquivalent der unter 1, 2, 3 und 4 angeführten Stoffe, dessen Volum ein Liter ist, beim Übergang aus dem vollkommen nicht dissociierten in den Ionenzustand erleidet, und mit d_1, d_2 und d_4 die in normalen Lösungen dissociierten Bruchteile derselben Stoffe, so ist die totale Volumänderung:

$$(1 - d_1)\, V_1 + (1 - d_2)\, V_2 - V_3 - (1 - d_4)\, V_4 = \Sigma V \qquad (1)$$

Bei sehr stark dissociierten Säuren, wie ClH oder NO_3H, nähert sich d_1 der Einheit; wir können somit ohne allzu grosse Fehler zu begehen $(1 - d_1) = 0$ setzen. Bei sehr schwach dissociierten, wie den untersuchten organischen Säuren, wird sehr annähernd $d_1 = 0$, somit $(1 - d_1) = 1$. Für stark dissociierte Säuren nimmt die Gleichung (1) somit die Form an:

$$(1 - d_2)\, V_2 - V_3 - (1 - d_4)\, V_4 = \Sigma V, \qquad (2)$$

für schwach dissociierte:

$$V_1' + (1 - d_2')\, V_2' - V_3 - (1 - d_4')\, V_4' = \Sigma V'. \qquad (3)$$

Nehmen wir nun an, dass in beiden Fällen dieselbe Basis (KOH oder $NaOH$) zur Neutralisation verwendet wurde, somit $(1 - d_2)\, V_2 = (1 - d_2')\, V_2'$ ist, und subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander, so ergiebt sich:

$$- V_1' + (1 - d_4')\, V_4' - (1 - d_4)\, V_4 = \Sigma V - \Sigma V' \qquad (4)$$

Da die Dissociationsgrade der Salze der untersuchten organischen Säuren, sowie der ClH und NO_3H mit K oder Na fast gleich sind, können wir unter der Annahme, dass auch V_4 nur wenig von V_4' verschieden ist, $(1 - d_4')\, V_4' = (1 - d_4)\, V_4$ setzen, dann wird:

$$- V_1' = \Sigma V - \Sigma V'. \qquad (5)$$

Diese Gleichungen sagen aus, dass die Differenzen der Volumänderungen bei der Neutralisation von zwei Säuren mit derselben Basis von der Natur dieser Basis unabhängig sind, und nur sehr wenig von der Natur der gebildeten Salze abhängen, wie dies Ostwald[1]) bei Gelegenheit seiner volumchemischen Untersuchungen gezeigt hat. Ist die eine Säure sehr stark dissociiert, die zweite sehr schwach, so stellt diese Differenz sehr annähernd die Volumänderung dar, die ein Grammäquivalent der schwachen Säure beim Übergang aus dem elektrolytisch nicht dissociierten in den Ionenzustand erleidet.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **18**, 353. 1878. — Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) I, 788.

Da die Volumzunahmen bei der Neutralisation der Salzsäure und Salpetersäure, sowie der meisten untersuchten organischen Säuren mit KOH und $NaOH$ aus Ostwalds Messungen bekannt sind, kann man aus denselben die Werte von V_1' für diese organischen Säuren berechnen. — Im folgenden sind die auf beiden Wegen gewonnenen Resultate zusammengestellt. Unter I sind die aus der Änderung der Leitfähigkeit durch Druck berechneten Werte, unter II die aus den Volumzunahmen bei der Neutralisation erhaltenen verzeichnet, und zwar sind hier immer die beiden Grenzwerte angeführt, die man erhält, je nachdem man die Volumveränderungen bei der Neutralisation mit KOH oder $NaOH$ vergleicht und die Differenzen auf NO_3H oder ClH bezieht.

	I	II
Ameisensäure	8·66	7·69— 7·08
Essigsäure	10·63	10·53— 9·96
Propionsäure	12·39	12·22—11·66
Buttersäure	13·44	13·07—12·54
Isobuttersäure	13·28	13·75—13·07
Milchsäure	12·05	11·78—11·11
Bernsteinsäure	11·16	11·82—11·29
Äpfelsäure	10·28	11·43—10·74
Benzoësäure	10·68	

Eine bessere Übereinstimmung konnte kaum erwartet werden, da die sub II angeführten Werte nur Näherungswerte sind.

Die Grösse der möglichen Versuchsfehler[1]) gestattet es nicht, aus den vorhandenen Abweichungen einen Schluss auf die Grösse des vernachlässigten Ausdrucks $(1 - d_1) V_1$ zu ziehen: doch scheint V_1 dasselbe (negative) Vorzeichen zu haben, wie das V_1 der untersuchten organischen Säuren.

Die Folgerungen aus der Dissociationstheorie erscheinen somit aufs beste bewährt, und ist hierdurch aufs neue gezeigt, wie nahe sich diese Theorie der Erfahrung anschliesst.

In stöchiometrischer Beziehung möchte ich noch auf das Anwachsen der Werte von Δv in der homologen Fettsäurereihe Ameisensäure — Buttersäure, sowie auf den nahezu gleichen Wert, den die beiden untersuchten isomeren Buttersäuren haben, hinweisen.

Zum Schlusse drängt es mich, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. W. Ostwald und Dr. S. Arrhenius, für die vielen Anregungen und das stete Wohlwollen, welches sie mir während meiner Studienzeit zu teil werden liessen, meinen innigsten Dank auszusprechen.

[1]) Dieselben können im ungünstigen Fall die sub I angeführten Resultate um $\pm 0{\cdot}5$ ccm ändern.

Über die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starken, organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole.

Von

C. Schall.

(Mit 1 Textfigur.)

Nach S. Arrhenius (diese Ztschr. **9**, 492) vermindern geringe, gleiche Zusätze von Methyl- und Äthylalkohol zu Salpeter- und Salzsäure (bei gleich gut leitender Lösungskonzentration) die Leitfähigkeit um einen merklich konstanten Betrag.

Werden die Zusätze von Alkoholen stärker, so tritt bei einbasischen Säuren eine im Verhältnis zur Höhe ihres Leitvermögens verschiedenartige Abnahme desselben ein.

Aus einer Abhandlung von A. J. Wakeman (l. c. **11**, 69) ergiebt sich, dass bei Ersatz des halben Volums vom Lösungswasser durch Alkohol und bei 25°, Cyanessigsäure (für $v = 256$, $\mu_v = 219{\cdot}1$) um 82·22 %, *o*-Nitrobenzoësäure (für $v = 128$, $\mu_v = 205{\cdot}3$) um 90·8 % ihr molekulares Leitvermögen verringern.

Mit Zunahme des Alkoholgehaltes wachsen die Differenzen der Abnahmen wie folgende, mit Hilfe der citierten Abhandlung zusammengestellte Tabelle zeigt.

	Glykolsäure ($v = 128$).		Essigsäure ($v = 1024$).	
	μ	$\frac{\mu\, H_2O}{\mu\ \text{Alk.}}$	μ_1	$\frac{\mu_1\, H_2O}{\mu_1\ \text{Alk.}}$
H_2O	47·5		46	
10 % Alkohol	30·79	1·54	27·64	1·63
20 „ „	21·13	2·25	19·18	2·39
30 „ „	14·47	3·28	12·60	3·65
40 „ „	10·14	4·68	7·70	5·97
50 „ „	6·66	7·13	4·73	9·73

Die dritte und fünfte Vertikalkolumne geben an, um wie viel mal kleiner als im Wasser μ, bezüglich μ_1 bei jedesmaligem Zuwachs an Alkoholgehalt wird. Nimmt man die Zahlen der genannten Kolumnen als Ordinaten, den Alkoholgehalt als Abscissen und behalten die gebil-

deten zwei Kurven ihren Verlauf auch für mehr als 50 % Alkohol, so dass gleichen Abscissen der beiderseitigen Kurvenpunkte immer stärker abweichende Ordinatenwerte entsprechen, dann würde sich für absoluten Alkohol schliesslich eine starke Verschiedenheit von μ und μ_1 ergeben.

D. h. in absolutem Alkohol könnten Säuren bei denselben Verdünnungen, bei welchen sie in wässriger Lösung nahe gleiche molekulare Leitfähigkeit besitzen, ganz bedeutende Unterschiede derselben aufweisen. Es war diese Vermutung durch den Versuch zu prüfen.

Ich beschloss daher Pikrinsäure, Dichloressigsäure und Oxalsäure auf ihre molekulare Leitfähigkeit in Methyl- und Äthylalkohol zu untersuchen. Für Salzsäuregas ist dies bereits von J. Kablukoff geschehen (diese Zeitschr. **4**, 429).

Nach W. Ostwalds[1]) und R. Baders[2]) Messungen wechselt μ_v in wässriger Lösung bei Verdünnungen von 256—512 Lit. und bei 25° für Pikrinsäure von 341·9—345·9 interp., Dichloressigsäure von 337 bis 352·2, Oxalsäure von 346—364 und für Salzsäure bei $v = 4$—8 Lit. von 343 bis etwas über 350 Einheiten.

Die ebengenannten vier Säuren von verschiedenartigster chemischer Konstitution zeigen demnach unter den angeführten Umständen sehr wenig abweichende molekulare Leitfähigkeiten, wenn man deren hohe Werte berücksichtigt.

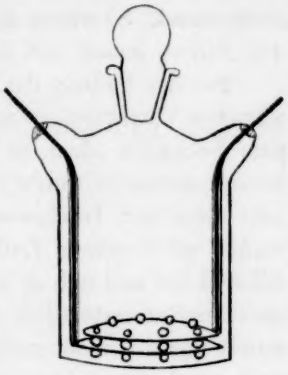
Nach dem bisher Mitgeteilten war zu erwarten, dass dies bei Lösung jener Säuren in Alkohol vielleicht nicht mehr für alle der Fall sein würde, und diese Vermutung hat sich bestätigt.

Die Messungen geschahen mit Telephon und Wechselstrom bei 25° (Präzisionsrheostat von Hartmann & Braun). Statt des Gefässes von Arrhenius wandte ich für sehr geringe Leitfähigkeit ein mit eingeschliffenen Glasstopfen[3]) versehenes an, in dem sich vermittelst eingeschmolzener starker Zuleitungsdrähte aus Platin die Elektroden von gleichem Metall befanden (s. Fig.). Feine Durchbohrungen an den Rändern derselben mit hindurchgesteckten, am Ende und in der Mitte verdickten Glasstäbchen hielten die runden, horizontal gestellten Elektroden (Flächeninhalt 8—10 qcm) unverrückt auf 3 bis 4 mm Entfernung voneinander. Glastropfen nach Kablukoff (l. c. **4**, 429) springen leicht ab, auch wenn man sie aus sogenanntem roten Verschmelzglas herstellt,

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 722 und diese Zeitschr. **3**, 177 und 281. [2]) Diese Zeitschr. **6**, 300.

[3]) Um ganz dichten Schluss zu erzielen, wurde derselbe im oberen Teil, wohin die Lösung im Gefäss nicht gelangen durfte, mit etwas Stanniol umwickelt und fest eingedrückt.

welches ausserdem bei der Platinierung zuweilen eine Art Metallüberzug zu erhalten scheint und dann ungenügend isoliert. Der erwähnte Glasstopfen bezweckte eine möglichst vollständige Verhütung von Wasseranziehung und Verdunstung bei Anwendung hygroskopischer und flüchtiger Flüssigkeiten als Lösungsmittel. Die Kapazität des Gefässes betrug $40{\cdot}76 \cdot 10^{-3}$. Sie wurde mittels $^1/_{50}$- und $^1/_{500}$-norm. Chlorkaliumlösung mehrmals bestimmt; im letzteren Falle zur Kontrolle.



Von den benutzten Säuren war die Oxalsäure analysenrein und sublimiert, die Pikrinsäure ebenfalls (ohne Rückstand auf dem Platinblech) [1]). Die Dichloressigsäure war sorgfältigst fraktioniert destilliert.

Als Methylalkohol stand mir ein mit purissimum und acetonfrei bezeichnetes Handelspräparat zur Verfügung, welches nach der Entwässerung einen völlig konstanten Siedepunkt von 65° bei 720 mm Druck zeigte. Für Lösungen von Salzsäure in demselben erhielt ich Werte, wie sie Kablukoff (l. c.) fand (siehe auch S. 705). Messungen an reinem Methylalkohol, nach verschiedenen Bereitungsmethoden, denke ich aus bestimmten Gründen gesondert zu publizieren.

Die Alkohole habe ich mehrmals mit Ätzkalk getrocknet. Bei der Destillation wurde der erste und letzte Anteil fortgegossen. Das letzte Übersieden erfolgte unter reichlichem Zusatz von Natrium [2]) in einem schräg stehenden Kolben mit sehr langem Hals, oder Hempelschem Glasperlenaufsatz (um jedes Überspritzen zu vermeiden). Hierauf muss die mit Trockenrohr versehene Vorlage sofort abgenommen, verschlossen und unmittelbar darauf das Leitvermögen bestimmt werden, da man sonst keine übereinstimmenden Zahlen erhält, wenn der Versuch wiederholt wird.

Die Reinigung des Gefässes erfolgte zuerst vermittelst destillierten Wassers. Dann wurde dieses durch Alkohol und letzterer wieder durch

---

[1]) Dieselbe zeigte in Wasser für $v = 279{\cdot}9$ $\mu = 342{\cdot}1$, nach Bader (diese Zeitschr. **6**, 300) ergiebt sich $\mu = 343{\cdot}1$ für $v = 285$. Die Leitfähigkeit des über Kalk und durch eine blanke Zinnröhre destillierten Wassers schwankte zwischen $2-5 \cdot 10^{-6}$. Sie wurde nicht berücksichtigt.

[2]) Der durch das Natrium entwickelte Wasserstoff führt Aldehydspuren alsbald wohl in Alkohol über, die alkalisch werdende Lösung hält auch Spuren der etwa im Alkohol befindlichen Kohlensäure zurück.

absoluten Äther verdrängt. Hierauf stellte ich das Fläschchen mit einem Wattepfropfen verschlossen verkehrt auf, bis alle Flüssigkeit verdunstet, und trocknete dann längere Zeit im Exsikkator, wobei es aufrecht stand. So waren die Elektroden bis zur vollständigen Verdunstung des Äthers immer mit dem Dampf desselben umgeben.

Bei der Füllung des Gefässes befand sich dieses neben dem vorgewärmten Vorratsgefäss an Alkohol, welches aus dem Wasserbad für ein paar Sekunden (denn so lange dauerte die Beschickung des Fläschchens) herausgenommen wurde. Nach Lockerung der Stopfen sog ich vermittelst einer mit Trockenrohr versehenen Pipette, durch die unmittelbar vorher ein trockner Luftstrom gegangen, rasch das nötige Volum an Alkohol auf und gab es sofort in das gleich wieder verschlossene Fläschchen. Selbstverständlich wurde zu jeder Füllung eine neue Pipette verwandt und mit nicht mehr als etwa 2—3 Konzentrationen in einem Versuch gearbeitet. Auf diese Art erhielt ich ganz genügende Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Resultate, die jedenfalls von gröberen Abweichungen frei sind und die gestellte Frage zu beantworten gestatten. Wegen der immerhin möglichen, aber jedenfalls sehr geringen Wasseranziehung während der Versuchsausführung wird die mittlere Leitfähigkeit meines Alkohols auf etwa $0{\cdot}6—0{\cdot}7.10^{-10}$ anzusetzen sein[1]) (siehe auch S. 707, Anmerk. [1]). — Bei Lösung der Substanz wurde nur umgeschwenkt und vollkommene Mischung durch Konstantbleiben des Leitvermögens erkannt; stets achtete ich darauf, dass der Stopfen des Fläschchens unbenetzt blieb. Auch waren die Elektroden von der ersten Einfüllung des Alkohols an mit demselben bedeckt.

Bezüglich der hier zu berücksichtigenden Esterifikation der Säuren bei Aufnahme in den Alkoholen stellte ich fest, dass Pikrinsäure und Dichloressigsäurelösungen in absolutem Methylalkohol ihr Leitvermögen während sechs Stunden (teilweise bei 25°, sonst bei höherer Temperatur) kaum veränderten. Entwässerte Oxalsäure wurde ein klein wenig besser leitend, die Ursache dieses Verhaltens ist nicht näher untersucht worden. Titrationen in Zeiträumen wiederholt, welche die Versuchsdauer überschritten, ergaben keine Änderung des Säuregehalts der Lösungen. Damit steht in Zusammenhang, dass erwähnte Oxalsäuresolution, zwölfstündig über Chlorcalcium im ganz flachen Gefäss eingedunstet, als Rückstand fast nur Krystalle ergab, während bekanntlich die Ester dieser

[1]) Soeben ersehe ich aus einer Abhandlung von M. Wildermann (l. c. **14**, 232 u. 267), dass die daselbst publizierten Messungen mit einem gleichfalls nicht vollkommen absoluten Alkohol ausgeführt wurden.

Säure flüssig sind. Pikrinsäure mit Methylalkohol viertelstündig bei 100° eingedunstet giebt einen festen, krystallinischen Rückstand und keine halbgeschmolzene Masse, wie solche bei einigermassen erheblicher Entstehung ihres bei 64° schmelzenden Methyläthers zu erwarten wäre.

Tabelle 1.

Salzsäuregas in Methylalkohol.

(Unter Kühlung eingeleitet Kablukoff l. c.)

v	μ	v	μ
1·29	63·35*	6·56	95·3
1·61	68·71*	12·78	102·31
14·32	103·95	25·12	109·23
24·51	110·06		

Die mit * versehenen Werte sind nicht im Arrhenius-Apparat (nach Kablukoff), sondern mittels eines Gefässes für besser leitende Flüssigkeiten gewonnen werden (siehe Kohlrausch, Leitfaden f. prakt. Phys., S. 304, Fig. 4 oder Ostwald, Handbuch für phys.-chem. Mess. S. 270, Fig. 179). Der Wert für $v = 24·51$ weicht von Kablukoffs Messungen etwas ab.

Pikrinsäure in Methylalkohol. Dieselbe zeigt als organische Substanz im organischen Lösungsmittel eine derartig hohe Leitfähigkeit, wie sie meines Wissens noch nicht beobachtet wurde. Die Kohlrausch-Methode lässt sich, da die Widerstände weit unter 1000 Ohm liegen und das Tonminimum vollkommen scharf genug ist, hier wie bei wässerigen Lösungen anwenden.

Tabelle 2.

im Arrhenius-Apparat		im Stöpselgefäss (S. 703)	
v	μ	v	μ
83·67	23·73	69·28	21·33
111·58	27·00		
139·54	29·70	138·56	29·65
167·45	32·25		
186·57	32·93		

Eine Salzsäure mit $v = 4$ Liter hat mit Pikrinsäure $v = 285$ Liter in wässeriger Lösung fast gleiches μ von 343 bez. 343·1 Einheiten (S. 702), in Methylalkohol aber zählt bei den ebenerwähnten Verdünnungen das μ der Salzsäure etwa gegen 80 Einheiten (Tabelle 1), während das der Pikrinsäure nicht über 40 ansteigen wird (Tabelle 2), also etwa um die Hälfte kleiner erscheint.

Noch weit schlechter als Pikrinsäure leiten wasserfreie Oxalsäure und Dichloressigsäure in methyalkoholischer Lösung.

Tabelle 3.

Oxalsäure.

v	μ
6·12	0·37
10·23	0·60
12·24	0·72
18·36	0·95
128·6	2·35
257·2	3·66

Tabelle 4.

Dichloressigsäure.

v	μ
4·69	0·25
7·04	0·26
9·39	0·35
11·75	0·40

Die Werte von μ sind ihrer Kleinheit wegen natürlich nur angenäherte[1]). Aber sie genügen vollständig, um zu zeigen, dass auch bei Verdünnungen bis zu 300 Liter der Wert von μ der Salzsäure für $v =$ 4 Liter nicht erreicht wird.

Pikrinsäure in Äthylalkohol.

Tabelle 5.

108·45	10·53
144·63	12·03
180·96	13·36
217·05	14·42
253·22	15·41

Tabelle 6.

134·06	11·62
178·78	13·12
223·60	14·37
268·31	15·49
298·95	15·74

Der Lösungsalkohol von Tabelle 5 war zweimal, der von Tabelle 6 dreimal mit Ätzkalk behandelt. Kablukoff (l. c.) fand schon für $v =$ 100, $\mu = 27{\cdot}17$ für Salzsäure, in Äthylalkohol für 4—6 Liter Verdünnung aber $\mu = 15$—17 Einheiten etwa. Aus Tabelle 5 und 6 ergiebt sich nun, dass Pikrinsäure für $v = 285$, μ ebenfalls zu 15 Einheiten etwa aufweist, welche gleichfalls bis zu 17 Einheiten ansteigen könnten, wenn v bis zu 500 Liter sich vermehrt.

4—6 und 285—500 Liter etwa sind aber die Verdünnungen, wo auch in wässeriger Lösung Salzsäure und Pikrinsäure nahezu gleiche Leitfähigkeiten aufweisen. Diese werden also für beide Säuren um genähert gleichviel verringert, wenn innerhalb der für v angegebenen Grenzen das Lösungswasser jener Säuren durch Alkohol ersetzt wird.

Wasserfreie Oxalsäure und Dichloressigsäure zeigen noch kleinere Leitfähigkeiten als in Methylalkohol, daher auch das oben Gesagte bez. Genauigkeit der erlangten Zahlen gilt.

---

[1]) Siehe W. Ostwalds Messungen (Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 722) und Bader (l. c.).

[2]) Um sie genauer zu messen, wäre eine besondere Methode, welche schärfere Messungen gestattet, zu wählen.

Pikrinsäure in wässerigem Alkohol.

Tabelle 7 (spez. Gew. des Alk. 0·84409 bei 20°/4°).

v	μ
63·18	46·66
84·25	47·97
105·34	48·97
126·44	49·52

Tabelle 8 (spez. Gew. des Alk. 0·84240 bei 20°/4°).

v	μ
153·1	49·59
229	51·94
304·9	53·31
380·7	54·08

Tabelle 9. **Oxalsäure.**

v	μ
34·09	0·49
68·18	0·74

Dichloressigsäure.[1])

Tabelle 10.

4·94	0·07
7·42	0·09
9·90	0·10
12·38	0·11
14·86	0·12

Tabelle 11.

8·47	0·08
12·71	0·10
16·95	0·12
21·20	0·14

Aus dem Gang dieser Zahlen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure für $v = 4$ Liter weder von Oxalsäure noch von Dichloressigsäure, auch bei Verdünnungen bis zu 2—300 Liter erreicht wird (obwohl in wässeriger Lösung jene Leitfähigkeit sich alsdann einstellt).

Pikrinsäure in Isobutylalkohol.

Tabelle 12 (Arrhenius-Apparat).

101·6	1·48
247·25	1·81
307·40	1·91
383·60	1·94
511	2·20
638	2·30

Tabelle 13 (Stöpselgefäss).

313·7	1·96
627·4	2·30

Für 4—8 Liter Verdünnung fand Kablukoff den Wert von μ für Salzsäure etwa $= 3$, was ich bestätigen konnte. Für Pikrinsäure in Isobutylalkohol ergiebt sich aus der Tab. 12, dass auch bei $v = 285$ Lit. nur wenig mehr als die Hälfte jenes μ-Wertes der Salzsäure erreicht wird.

[1]) Für dieselbe Säure findet M. Wildermann (l. c. 269) für $v = 5·46$, 10·96, 21·84 bei 25° die molekularen Leitfähigkeiten zu 0·08278, 0·1105, 0·1575 (und für noch etwas absoluteren Alkohol aber bei 18° zu $v = 3·838$, 7·676 und 15·35 die Werte 0·05054, 0·06716, 0·0942).

Es liegen also hier ähnliche Ergebnisse vor, wie sie der Vergleich methylalkoholischer Lösungen von Salzsäure und Pikrinsäure lieferte (S. 705). Der Isobutylalkohol zeigte völlig konstanten Siedepunkt.

Aus dem bisher Mitgeteilten ergiebt sich, dass der Ersatz des Lösungswassers durch primäre Alkohole die vorher gleiche Leitfähigkeit starker Säuren in ganz verschiedenem Grade herabdrücken kann.

Dies geht so weit, dass z. B. Oxalsäure nach Ostwald und Bader bei 25° und 250—500 Liter Verdünnung besser leitet als Pikrinsäure; — in absolutem Alkohol unter den gleichen Bedingungen sich dieses Leitfähigkeitsverhältnis aber geradezu umkehrt. Nunmehr besitzt die Pikrinsäure einen geringeren und zwar weit geringeren Leitungswiderstand als die Oxalsäure (Tabelle 2 und 3).

Überwiegt die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions starker, einbasischer Säuren auch in alkoholischer Lösung weit die des zugehörigen Ions, so entspricht nach den Vorstellungen der Dissociationstheorie die in dieser Abhandlung gefundene, sehr abweichende Leitfähigkeit solcher Säuren in genanntem Lösungsmittel auch einem verschiedenen Dissociationsgrad. — Daher kann in Alkoholen der elektrolytische Dissociationsgrad solcher Säuren bei dem gleichen Konzentrationsverhältnis ein verschiedener sein, bei welchem er in wässeriger Lösung als nahezu gleich anzunehmen ist.

Das überraschend hohe Leitvermögen der Pikrinsäure in Methylalkohol (gegenüber Oxal- und Dichloressigsäure) erweckt schliesslich die Vermutung, dass bei der ungeheuren Zahl organischer Verbindungen sich noch ähnlich gut leitende Zusammenstellungen der letzteren als gelöster Stoff und Lösungsmittel auffinden lassen. Eine wenn auch nur qualitative Untersuchung in dieser Richtung wäre schon von hohem Interesse.

Zürich, physik.-chem. Laboratorium der Universität.

Referate.

99. Über die alkalischen Methyl- und Äthyltartrate von J. Fayollat (Compt. rend. **117**, 630—633. 1893). Die untersuchten Salze der beiden Säuren mit den Alkalimetallen folgen sehr nahe dem Oudemansschen Gesetz. *W. O.*

---

100. Über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei der Fluorwasserstoffsäure von M. Meslans (Compt. rend. **117**, 853—856. 1893). Die Fluorwasserstoffsäure esterifiziert sich viel langsamer, als die anderen Halogenwasserstoffsäuren; auch wird der Vorgang in hohem Masse durch die Bildung von Äther kompliziert. Wird ein Überschuss von Säure angewendet, so tritt die letztere Erscheinung zurück. Die Temperatur hat den bekannten sehr grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Wird Wasser zur Säure gesetzt, so wird sehr viel weniger Ester gebildet. Über die Grenze der Reaktion sind noch keine Angaben gemacht; der Verfasser verspricht sie für später. *W. O.*

---

101. Über das Gewicht von einem Liter normaler Luft und die Dichtigkeit der Gase von A. Leduc (Compt. rend. **117**, 1072—1074. 1893). Das Gewicht von einem Liter Luft ist vom Verf. für 0° und den Druck einer Quecksilbersäule von 76 cm zu Paris gleich 1·29315 g gefunden worden. Da die Zusammensetzung der Luft nicht konstant ist, so kann diese Zahl für Luft, die unter nicht ausserordentlichen Umständen gesammelt ist, auf 0·1 bis 0·05 mg fehlerhaft sein.

Der Verfasser kommt darauf zu dem schon vielfach erörterten Vorschlage, statt der atmosphärischen Luft ein einheitliches Gas zur Norm zu nehmen. Er schlägt zu diesem Zwecke den Stickstoff vor, doch liegt in der That kein Grund vor, von dem Vorschlage Regnaults abzugehen, nach welchem hierzu der Sauerstoff dienen soll. Entscheidend für den Sauerstoff spricht der Umstand, dass derselbe Stoff die Norm der Atomgewichte bildet; dazu kommt noch, dass in letzter Zeit die Dichte des Stickstoffs verschieden für Stickstoff von verschiedener Herstellung gefunden worden ist (Lord Rayleigh), so dass dieser Stoff die zu einer Normalsubstanz erforderlichen Eigenschaften sicher nicht besitzt. *W. O.*

---

102. Bemerkungen über die kritischen Drucke in den homologen Reihen der organischen Chemie von E. Mathias (Compt. rend. **117**, 1082—1085 1893). Der Verf. hat früher (Annales de Toulouse, 1892) angegeben, dass die kritischen Dichten in einer homologen Reihe sich als stetige Funktion der Molekulargewichte darstellen lassen, derart, dass die entsprechende Kurve eine Asymptote parallel zu der Axe der Molekulargewichte hat. Nunmehr findet er das gleiche Gesetz

für die kritischen Drucke, wobei freilich die bisubstituierten Ammoniake eine Ausnahme bilden. So lassen sich die kritischen Drucke der Alkylacetate aus denen der Alkohole erhalten, wenn man diese durch zwei dividiert und um sieben vermehrt. Die von der Zusammensetzung abhängige Kurve der kritischen Drucke lässt sich durch eine Gleichung von der Gestalt $(x + a)(n + b) = c$ darstellen, wo a, b und c Konstanten, und n die die Zahl der Kohlenstoffatome ist. Beim Übergang von einer Reihe zur anderen ist b konstant. Für die Abkömmlinge der normalen Alkohole ist z. B. $c = 3$.

Ferner erörtert der Verf., wie man, indem man einen und denselben Stoff als Glied zweier verschiedener homologer Reihen auffasst, seinen kritischen Druck vorausberechnen kann.

Schliesslich werden einige Tabellen und Formeln über die kritischen Drucke von Stoffen der Fettreihe gegeben. *W. O.*

---

103. Über die Zusammensetzung der wässerigen Salzlösungen nach ihren Brechungskoëffizienten von P. Bary (Compt. rend. **118**, 71—73. 1894). Der Verf. hatte schon früher angegeben, dass die Brechungskoëffizienten der wässerigen Salzlösungen, wenn man sie gegen den Prozentgehalt in eine Kurve trägt, sich aus geradlinigen Stücken zusammengesetzt zeigen; die Knicke liegen bei Werten, die einer runden Zahl von Wasseratomen entsprechen. Neuere Versuche haben den Verf. zu der Überzeugung gebracht, dass das Verhalten allgemein ist, und er giebt eine Anzahl weiterer Salze mit der Zusammensetzung ihrer „Hydrate" an; die Zahl der Wasseratome ist fast ausnahmelos wieder eine runde.

Ferner wurde im Hinblick auf die Dissociationstheorie eine Reihe sehr verdünnter Lösungen von Chlorkalium mittels des Interferenzialrefraktors untersucht. Der Verf. findet, dass die Brechungskoëffizienten linear mit der Konzentration sich ändern, und dass daher die Salze bezüglich der Brechung sich verhalten, als existierte die Dissociation nicht. Bei genauerer Betrachtung der Zahlen zeigt sich indessen ein unzweifelhafter „Gang" der Unterschiede zwischen Messung und Rechnung, so dass auch dieser Schluss nicht einwurfsfrei erscheint. *W. O.*

---

104. Über die Theorie der Photographie der einfachen und zusammengesetzten Farben mittels der Methode der Interferenzen von G. Lippmann (Compt. rend. **118**, 92—102. 1894). Unter der Annahme, dass nach der von ihm herrührenden Methode in dem Bilde spiegelnde Schichten erhalten werden, die proportional der Schwingungsenergie an den verschiedenen Stellen sich ausbilden, giebt der Verf. zuerst unter der Voraussetzung homogenen, sodann unter der heterogenen Lichtes die Rechnungen, welche die Intensität des reflektierten Lichtes verschiedener Wellenlängen zu ermitteln gestatten, wenn weisses Licht einfällt. Es ergiebt sich allgemein, dass die Interferenzfarbe erster Ordnung mit der Farbe des Lichtes übereinstimmt, welches den Eindruck hervorgebracht hat, wie es auch die Erfahrung gezeigt hat. Neben der analytischen Entwicklung wird noch eine graphische, auf einer Bemerkung von Cornu beruhende Methode gegeben. *W. O.*

---

105. Über die Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff in einem ungleichförmig erhitzten Raume von H. Pélabon (Compt. rend. 118, 142—144. 1894). Von Duhem sind in Bezug auf das Verhalten des Selenwasserstoffs in der Hitze aus thermodynamischen Gründen gewisse Schlüsse gezogen worden (12, 685), die mit den gewohnten Erscheinungen in einigem Widerspruch stehen. Der Verf. hat unternommen, diese Schlüsse zu prüfen, und hat die Angaben von Duhem bestätigt gefunden.

Nach Ditte scheidet sich in einer ungleich erhitzten Röhre, die Selenwasserstoff enthält, krystallinisches Selen an einer Stelle aus, deren Temperatur etwa 270° beträgt; diese Temperatur sei mit T bezeichnet. Es finden dann die folgenden drei Fälle statt:

1. Die ganze Röhre ist oberhalb T erwärmt. Alsdann hat das Gemenge von Wasserstoff und Selenwasserstoff, welches in der Röhre sich ausbildet, eine Zusammensetzung, als wenn die ganze Röhre sich auf der niedersten der vorhandenen Temperaturen befunden hätte.

2. Die Temperatur T liegt zwischen den äussersten Temperaturen der Röhre. Alsdann ist die Zusammensetzung des Gases unabhängig von den Temperaturen an den Enden der Röhre.

3. Die ganze Röhre hat Temperaturen unter T. Alsdann hat das Gas eine Zusammensetzung, als hätte die ganze Röhre gleichförmig die Temperatur der heissesten Stelle.

Alle drei verschiedenen Fälle wurden durch den Versuch bestätigt, und die mitgeteilten Zahlen zeigen eine recht gute Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung. *W. O.*

---

106. Elektrisches Meldethermometer für Luftbäder von Baillé (Compt. rend. 118, 246—248. 1894). Das Thermometer besteht wie gewöhnlich aus einem etwas grossen Quecksilberthermometer mit in die Kugel geschmolzenem Platindraht. Der zweite Draht, welcher durch Berührung mit dem Quecksilberfaden die Meldung oder Regulierung auf elektrischem Wege vermitteln soll, ist folgendermassen eingerichtet. Das Thermometer geht oben in eine erweiterte Röhre über, welche mit *o*-Toluidin gefüllt und verschlossen ist. In dieser weiteren Röhre befindet sich ein durch das obere Ende geschmolzener Platindraht, der bis nahe an die Kapillare reicht. Der eigentliche Kontaktdraht ist durch eine lockere Spirale mit diesem leitend verbunden; um ihn an jede beliebige Stelle der Kapillare reichen zu lassen, ist er mit einem Stückchen Stahl verbunden, so dass er mit Hilfe eines aussen angebrachten und passend bewegten Magnets in jede Lage gebracht werden kann. *W. O.*

---

107. Thermische Konstanten einiger mehratomiger Basen von A. Colson und G. Darzens (Compt. rend. 118, 250—253. 1894). Für Äthylendiamin wurden folgende Werte bestimmt: Spezifische Wärme 0·84 zwischen 12° und 45°. Lösungswärme in $6\,l = 76\,K$. Neutralisationswärme 125 und 110 K für die beiden basischen Valenzen. Die Lösungswärme des neutralen Chlorids ist $-76\,K$.

Die Verf. erwähnen alsdann die lange bekannte Thatsache, dass sich der Stoff mit Phenolphtaleïn nicht titrieren lässt, als ein „fait inattendu“ und betonen den Wert der thermochemischen Methode zum Nachweis der mehratomigen Be-

schaffenheit der Basen. Indessen ist dies Kriterium bekanntlich keineswegs unzweifelhaft.

Für Chinin werden folgende Zahlen gegeben. Neutralisation für H_2SO_4 157 K, gültig für die feste Basis in gefälltem Zustande. Lösung des neutralen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure — 67 K. *W. O.*

---

108. Über die Grundgesetze der Wärme von G. Mouret (Compt. rend. **118**, 461—464. 1894). Der Verf. beabsichtigt, die Theorie der Wärme von allen entbehrlichen Bestandteilen zu befreien, zu denen er nicht nur die lange verlassene Hypothese vom Kalorikum und die noch in Gebrauch befindliche kinetische Hypothese rechnet, sondern auch die Begriffe von Arbeit und Energie. Er plant somit, die Wärmelehre ausschliesslich auf Begriffe aufzubauen, die den Wärmeerscheinungen selbst entnommen sind.

Der erste dieser Begriffe ist der der Entropie, für den eine rein experimentelle Definition auf Grundlage des schon früher vom Verf. ausgesprochenen Satzes gegeben wird, dass bei jeder umkehrbaren Zustandsänderung, die nicht zum Anfangszustande zurückführt, mindestens zwei Körper entgegengesetzte Änderungen erfahren haben müssen. Für die hiermit definierte Entropie (der Gang der Definition muss im Original nachgesehen werden) gilt dann das Gesetz der Erhaltung für umkehrbare, und das der Vermehrung für nicht umkehrbare Vorgänge, wozu als drittes Fundamentalgesetz das von der Erhaltung der Wärmemenge bei der Leitung kommt. Dies sind die fraglichen Grundgesetze. *W. O.*

---

109. Experimentaluntersuchung über den Energieverbrauch, welcher der chemischen Wirkung des Lichtes entsprechen kann von G. Lemoine (Compt. rend. **118**, 525—528. 1894). Wenn neben der physikalischen Absorption des Lichtes z. B. in Lösungen von Eisenchlorid und Oxalsäure noch eine merkliche Menge Energie für den chemischen Vorgang verbraucht wird, so muss die Absorption grösser sein, als in einer Lösung von Eisenchlorid allein, in welcher kein chemischer Vorgang stattfindet. Durch Messungen an Lösungen von verschiedener Schichtdicke und unter Benutzung einer für Eisenchlorid ermittelten Absorptionsformel findet der Verf., dass der chemische Lichtverbrauch nicht mehr, als einige Zehntausendstel des physikalischen betragen kann. *W. O.*

---

110. Über die Zusammensetzung und die Bildungswärme des Hydrats des Stickstoffoxyduls von Villard (Compt. rend. **118**, 646—649. 1894). Die Verbindung des Stickstoffoxyduls mit Wasser geht sehr langsam vor sich, selbst bei starkem Druck. Das Produkt hat die Zusammensetzung N_2O, $6\,H_2O$. Die Bildungswärme wurde im Bunsenschen Eiskalorimeter gemessen und ergab für die Bildung des festen Hydrats aus Gas und Wasser 139 cal. auf 1 g Wasser, also 150 K für das Formelgewicht; davon kommen auf die Bildung aus gelöstem Gas 84 K, auf die Lösung des Gases nach der unmittelbaren Messung 62 K. *W. O.*

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg, H. LE CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania, A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe, D. MENDELEJEW und N. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, LOTHAR MEYER in Tübingen, VICTOR MEYER in Heidelberg, W. NERNST in Göttingen, L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz, W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble, R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich, F. STOHMANN in Leipzig, J. THOMSEN in Kopenhagen, T. E. THORPE in London

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

XIV. BAND. 4. HEFT.

MIT 16 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT ZUM XIV. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1894.

Ausgegeben am 7. August 1894.

Inhalt.

Seite

Frederick J. Smale, Studien über Ganketten. (Mit 5 Textfiguren.) 577

W. Nernst, Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. (Mit 9 Textfiguren.) 622

G. Bakker, Bemerkung über die Funktion a in der Zustandsgleichung von van der Waals 664

G. Bakker, Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Mariotte, Gay-Lussac und Joule 671

Ignaz Fanjung, Über den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten. (Mit 1 Textfigur.) 673

C. Schall, Über die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit einiger starken, organischen Säuren bei Ersatz des Lösungswassers durch Alkohole. (Mit 1 Textfigur.) 701

Referate:

Baillé, Elektrisches Meldethermometer für Luftbäder 711

Bary, P., Über die Zusammensetzung der wässerigen Salzlösungen nach ihren Brechungskoëffizienten 710

Colson, A. u. G. Darzens, Thermische Konstanten einiger mehratomiger Basen . . . 711

Fayollat, J., Über die alkalischen Methyl- und Äthyltartrate 709

Leduc, A., Über das Gewicht von einem Liter normaler Luft und die Dichtigkeit der Gase . 709

Lemoine, G., Experimentaluntersuchung über den Energieverbrauch, welcher der chemischen Wirkung des Lichtes entsprechen kann 712

Lippmann, G., Über die Theorie der Photographie der einfachen und zusammengesetzten Farben mittels der Methode der Interferenzen 710

Mathias, E., Bemerkungen über die kritischen Drucke in den homologen Reihen der anorganischen Chemie 709

Meslans, M., Über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei der Fluorwasserstoffsäure . . 709

Mouret, G., Über die Grundgesetze der Wärme 712

Pélabon, H., Über die Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff in einem ungleichförmig erhitzten Raume 711

Villard, Über die Zusammensetzung und die Bildungswärme des Hydrats des Stickstoffoxyduls 712

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Soeben erschien:

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie

Elementar dargestellt

von

W. Ostwald.

8. geh. M. 4.—; geb. M. 4.50.

Übersichtstabelle der 32 Abtheilungen der Krystallformen

mit Erläuterungen, Beispielen und graphischer Darstellung nach Gadolin zusammengestellt von

P. Groth in München.

gr. 8. 1892. M. 1.—.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*